ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



189. BAND HEFT 6. OKTOBER 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26,80

Printed in Germany

Physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

I. G. Murgulescu und *O. Dragulescu*, Über die Abweichung des Äquivalenzvolumen von dem Umschlagsvolumen bei den potentiometrischen Titrationen. (Eingegangen am 19. 9. 41.)

Franziska Pruckner, Isomerie und Absorption bei cyclischen Pyrollfarbstoffen. IV. Mitteilung zur Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. (Mit 14 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 10. 41.)

Gerhart Jander und *Fritz Exner*, Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren, ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise. II. Mitteilung. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 7. 10. 41.)

Gerhart Jander und *Egon Drews*, Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren, ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise. III. Mitteilung. (Eingegangen am 9. 10. 41.)

Über Mischungslücken.

II. Das System Methylacetat—Schwefelkohlenstoff.

Von

K. Clusius und H. Ulmke.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 41.)

Das Stoffpaar Methylacetat-Schwefelkohlenstoff zeigt unterhalb —50° C eine Mischungslücke. Die obere kritische Lösungstemperatur liegt bei —52·6° C und 61 Mol-% CS_2; es ist dies der tiefste bisher bekannte obere kritische Lösungspunkt überhaupt.

1. Vor Jahresfrist haben wir über die bei —51·4° C auftretende Mischungslücke im System Aceton—Schwefelkohlenstoff berichtet[1]). Dabei haben wir auch die Versuche von Duclaux mit einer Mischungskältemaschine erwähnt. Dieser Forscher hatte verschiedene Flüssigkeitspaare auf ihre Eignung zur Kälteerzeugung in einem Gegenstromverfahren untersucht und jedesmal eine tiefste Temperatur festgestellt, die sich nicht unterschreiten ließ. Diese Temperaturgrenze ist offenbar durch das Auftreten einer Mischungslücke gegeben, was Duclaux allerdings nicht erkannt hat. Unter den von dem französischen Forscher benutzten Kombinationen findet sich auch das Stoffpaar Methylacetat-Schwefelkohlenstoff. Ein einfacher Vorversuch zeigt uns sofort, daß auch hier unterhalb von —50° C eine Mischungslücke vorliegt, worüber im folgenden berichtet wird. Die Versuche wurden in der gleichen Anordnung vorgenommen wie für das System Aceton—Schwefelkohlenstoff.

2. Die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes erfolgte in derselben Weise, wie es in der vorangehenden Arbeit beschrieben ist. Der Schmelzpunkt lag bei —111·9° C.

Die Gewinnung reinen — insbesondere trocknen und alkoholfreien — Methylacetats machte dagegen mehr Schwierigkeiten als von vornherein anzunehmen war. Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung, Wasser, Calciumchloridlösung und Trocknen über Chlorcalcium[2]) erwies sich als zu verlustreich. Auch die unmittelbare Synthese aus Jodmethyl und Silberacetat war wenig zufriedenstellend, da trotz mehrfacher Behandlung mit Silberacetat der gewonnene Ester immer noch jodhaltig

[1]) K. Clusius und W. Ringer, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 186.
[2]) C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1938.

war. Schließlich kamen wir durch Schütteln des Kahlbaumschen Präparats mit Chlorcalcium, darauffolgendes Schütteln mit geglühtem Natriumcarbonat und Trocknen über Phosphorpentoxyd zum Ziel. Der Ester blieb in einem wohlverschlossenen Kolben etwa 4 Wochen über P_2O_5 stehen, wobei sich das Anhydrid lila-schwärzlich verfärbte. Aus diesem Kolben wurde das Methylacetat unmittelbar in die Vorratsampulle einkondensiert.

Erstarrungstemperatur —98·00° C; Literaturwert —98·05° C[1]).

3. Jeder Entmischungspunkt wurde mehrere Male bestimmt. Es machte sich ein Unterschied zwischen der Entmischungstemperatur beim Abkühlen und der Klärtemperatur beim Erwärmen des Ampulleninhaltes selbst bei sehr langsamer Temperaturänderung bemerkbar. Dies war besonders bei niedrigen bzw. hohen Schwefelkohlenstoffkonzentrationen der Fall. In der Nähe der kritischen Lösungstemperatur betrug der Unterschied nur etwa 0·15°. In Tabelle 1 sind beide Temperaturen und außerdem ihre Mittelwerte angegeben.

Tabelle 1.
Mischungslücke im System Methylacetat-Schwefelkohlenstoff.

Ampulle	Mol-% CS_2	Entmischungstemperatur ° C			Bemerkungen
		Erwärmung	Abkühlung	Mittelwert	
1	0·00		— 98·00	— 98·00	Erstarrungspunkt des reinen Methylacetats
2	4·56		—115·52	$-115{\cdot}5_2$	Schwache Opalescenz
3	10·34	— 91·55	— 92·12	— 91·83	Kügelchen von CS_2
4	12·55		— 86·50	$-86{\cdot}5_0$	Trübung durch Tröpfchenschleier (4–13)
5	20·41	— 70·32	— 71·38	— 70·85	
6	22·46	— 68·01	— 68·80	— 68·40	
7	28·47	— 61·74	— 62·60	— 62·17	
8	34·88	— 57·17	— 57·79	— 57·48	
9	46·67	— 53·04	— 53·04	— 53·04	
10	69·31	— 52·49	— 52·61	— 52·55	
11	69·64	— 52·45	— 52·73	— 52·59	
12	70·52	— 52·63	— 52·78	— 52·70	
13	75·72	— 52·58	— 52·72	— 52·65	
14	79·94	— 54·89	— 55·33	— 50·11	Irisierende Wolken
15	83·76	— 57·60	— 58·13	— 57·86	Wolken von Tröpfchen (15–16)
16	92·48	— 72·02	— 73·77	— 72·89	
17	94·96	— 82·20	— 83·14	— 82·67	Schleierbildung (17–18)
18	97·97	—107·05	—107·63	—107·34	
19	100·00	—111·9		—111·9	Schmelzpunkt des reinen Schwefelkohlenstoffes

[1]) J. Timmermans, Bull. Soc. Belg. **25** (1911) 300.

Bei der Nachprüfung der *Pt*-Thermometer ergaben sich keine merklichen Unterschiede gegenüber den von RINGER beobachteten Eichwerten.

4. In der Nähe der kritischen Lösungstemperatur ließen sich die Entmischungspunkte gut beobachten; je höher bzw. je niedriger die CS_2-Konzentration lag, um so schwieriger wurde die Bestimmung.

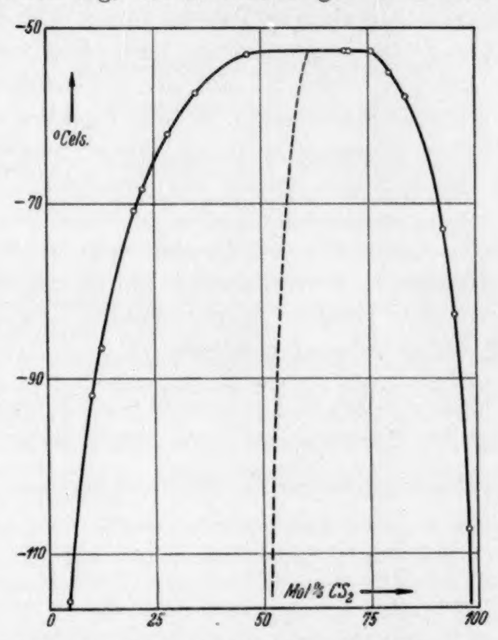


Abb. 1. Mischungslücke im System Methylacetat-Schwefelkohlenstoff; der „geradlinige" Durchmesser gestrichelt.

Bei 4·56 Mol-% CS_2 trat eine Trübung in Schleiern auf, die als Kriterium diente, während der Schwefelkohlenstoff in kleinen Kügelchen ausfiel, die sich beim Erwärmen sehr schwer lösten, so daß die Abkühlungswerte ein besseres Kriterium gaben. Von da an war die Entmischung mit der Zunahme des CS_2-Gehaltes durchweg gut zu erkennen. Es bildete sich ein feiner Tröpfchenschleier von CS_2 aus, dessen Auftreten beim Abkühlen und Verschwinden beim Erwärmen gut zu beobachten war. Als Entmischungspunkt wurde das Erscheinen bzw. Vergehen einer feinen Trübung angenommen. Bei 79·94 Mol-% CS_2 gab sich die Entmischung durch irisierende Wolken zu erkennen; bei den nächsthöheren CS_2-Konzentrationen (83·76% und 92·48%)

wurde die Beobachtung wieder schwieriger; denn die Trübung war schwer festzustellen. Für 94·96% und 97·97 Mol-% CS_2 zeigte sich eine Trübung in feinen Schleiern, die sich von oben beginnend durch die Ampulle nach unten zogen. Unterkühlungserscheinungen, die zur spontanen Kristallisation führten, traten bei diesen Messungen nicht ein.

5. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abb. 1 zusammengestellt. Die Kurve für die gegenseitige Löslichkeit verläuft unsymmetrisch; die Mischungslücke ist auf der Schwefelkohlenstoffseite größer als in der Methylacetatecke. Andere Systeme mit Schwefelkohlenstoff als einer Komponente zeigen dieses Verhalten gleichfalls. Infolge dieser Besonderheit weicht der gestrichelt eingezeichnete Durchmesser vom „geradlinigen" Verlauf erheblich ab. Der Schnittpunkt von Löslichkeitskurve und Durchmesser liefert für den kritischen Lösungspunkt die Koordinaten 61 Mol-% CS_2 und —52·6° C. Es ist dies die tiefst gelegene obere kritische Lösungstemperatur überhaupt, die bisher bekannt geworden ist.

Herrn Diplomchemiker G. Faber sind wir für seine Mithilfe bei der Ausführung der Messungen zu Dank verpflichtet.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

Über das Diffusionsvermögen und die Hydrolyse von Yttrium- und Cer(III)-salzen in wässerigen Lösungen verschiedener $[H^+]$.

Von

Gerhart Jander und **Heinz Möhr.**

(Eingegangen am 19. 7. 41.)

Versetzt man die Lösungen der Salze dreiwertiger Metalle wie Aluminium, Chrom und Eisen vorsichtig mit Lauge, so lösen sich die anfänglich ausfallenden Hydroxydniederschläge zunächst wieder auf. Es entstehen im völlig stabilen Gleichgewicht befindliche Lösungen, in denen die Metallionen aber nicht mehr monomolekular verteilt vorliegen, sondern sich — je nach der hinzugefügten Laugenmenge — in mehr oder weniger großer Anzahl zu höhermolekularen Kondensationsprodukten (Salzen von Isopolybasen) vereinigt haben. In diesen „Isopolybasen" bilden die Metallatome, durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft, überwiegend längere Ketten. Erst ein weiterer Laugenzusatz führt zu bleibenden Fällungen. Zu diesen Anschauungen über die Hydrolyse- und Aggregationsvorgänge in den Salzlösungen der dreisäurigen Basen ist man auf Grund von Messungen des Diffusionsvermögens und der optischen Absorption, durch verschiedene Titrationsverfahren und andere Untersuchungen gekommen.

In der vorliegenden Arbeit werden nun einige Lösungen der Salze von seltenen Erdmetallen, des Yttriums und des dreiwertigen Cers, hinsichtlich ihres Diffusionsvermögens untersucht. Die Yttrium- und Cer-Ionen diffundieren in saurer und neutraler Lösung gleich schnell. Ein Laugenzusatz von 1 bzw. 2 Molen pro Mol MeX_3 führt sofort zur bleibenden Ausfällung von einem bzw. zwei Dritteln des ursprünglich in Lösung vorhandenen Metalls. Die in Lösung verbleibenden Teilchen zeigen aber dasselbe Diffusionsvermögen wie die in saurer Lösung. Die seltenen Erden sind also dreiwertige Basen, bei denen in der wässerigen Lösung ihrer Salze mit sinkender $[H^+]$ keine Aggregation zu höher molekularen Hydrolyseprodukten erfolgt. Sie ähneln hierin z. B. dem zweisäurigen Magnesiumhydroxyd.

1. Zusammenhang der Untersuchung und Fragestellung.

Über die Hydrolyse- und Aggregationsvorgänge, die sich in wässerigen Lösungen einiger dreiwertiger Basen, z. B. des Eisens[1]), Aluminiums[2]) und Chroms[3]) sowie in Wismutperchloratlösungen[4]) mit sinkender $[H^+]$ abspielen, ist seit mehr als 10 Jahren gearbeitet

---

[1]) G. Jander und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 1.
[2]) G. Jander und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 257.
[3]) G. Jander und W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932) 241.
[4]) M. Prytz und P. Nagel, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936) 65.

und berichtet worden. Vor allem durch Teilchengewichtsbestimmungen nach der Methode der freien Diffusion, aber auch durch Messung der optischen Absorption, durch potentiometrische, konduktometrische und thermometrische Titrationen, durch präparative Untersuchungen usw. hat sich in vielen Fällen ein recht geschlossenes Bild von den Vorgängen und dem Zustand derartiger hydrolysierender Systeme gewinnen lassen. Das gesamte Gebiet wurde von G. Jander und K. F. Jahr[1]) vor 5 Jahren im Zusammenhang dargestellt.

Es hat sich gezeigt, daß z. B. Aluminiumnitratlösungen, denen vorsichtig 0·5 bis 2·0 Mole Lauge auf 1 Mol $Al(NO_3)_3$ zugesetzt waren, den anfänglich etwa entstandenen Hydroxydniederschlag nach einiger Zeit wieder auflösen und in völlig stabilem Gleichgewicht befindliche Lösungen bilden. Die in solchen Lösungen existierenden aluminiumhaltigen Kationen sind nicht mehr monomolekular, sondern mit zunehmendem Laugenzusatz höher aggregiert. Man kann annehmen, daß die Aluminiumatome, durch Sauerstoffbrücken miteinander verbunden, sich im großen ganzen kettenförmig aneinander lagern, wie es etwa das folgende Formelbild zeigt:

$$\begin{matrix} HO \\ NO_3 \end{matrix}\!\!>\! Al-O-\underset{\substack{|\\ NO_3}}{Al}-O\cdots\overset{\substack{NO_3\\ |}}{Al}-O-Al\!<\!\!\begin{matrix} NO_3 \\ OH. \end{matrix}$$

Die höchstbasische, noch stabil in Lösung befindliche Aluminiumverbindung besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht von ~ 850; sie enthält etwa 8 Aluminiumatome. Qualitativ ganz gleich liegen die Verhältnisse in den Eisen- und Chromsalzlösungen. Es bestehen nur quantitative Unterschiede. Z. B. befinden sich in Eisenperchloratlösungen, denen 2·6 Mole Lauge pro Mol Eisen zugesetzt waren, eisenhaltige Kationen mit einem mittleren Molekulargewicht von 6000 bis 7000, in denen etwa 50 Eisenatome durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Die höchstbasischen Hydrolyseprodukte des Chroms enthalten sogar 600 bis 700 Chromatome im Molekül!

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Elemente der seltenen Erden in dieser Hinsicht verhalten. Nach ihrer Stellung in der dritten Gruppe des periodischen Systems sind die seltenen Erden, zu denen man auch die beiden vorhergehenden Elemente, das Scandium (Atomnummer 21) sowie das Yttrium (Atomnummer 39),

[1]) G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. 43 (1936) 295.

rechnet, Homologe des Aluminiums. Abgesehen von der Dreiwertigkeit, ist die Verwandtschaft zum Aluminium nicht besonders ausgeprägt. Die Salze sind in wässeriger Lösung bedeutend weniger hydrolytisch gespalten als die entsprechenden Aluminiumsalze. Für die hier in Betracht kommenden Konzentrationen ($\sim$ 0·1 mol.) fand E. Bodlaender[1]) beim Yttriumchlorid eine Hydrolyse von 0·01 %, während das Cer(III)-chlorid nur zu einigen tausendstel Prozent[1]) hydrolytisch gespalten ist. Die Aluminiumsalze sind bei 25° für die hier untersuchten Verdünnungsgrade zu etwa 1·5 % hydrolysiert. Hierin und in manchen anderen Eigenschaften ähneln die seltenen Erden mehr der Gruppe der Erdalkalien. Die Hydrolyse des Magnesiums z. B. beträgt ebenfalls nur wenige tausendstel Prozent[2]). Auch die Stärke der Basizität bei den Hydroxyden der seltenen Erden kommt der der Erdalkalien nahe. Innerhalb der Gruppe der seltenen Erden nimmt die Basizität vom Lanthan bis zum Cassiopeium ab, wobei Yttrium sich nach seinem Ionenradius und zahlreichen experimentellen Befunden in die Reihe der Lanthaniden etwa zwischen Dysprosium und Holmium einfügt.

2. Die Methode der freien Diffusion.

Zu direkten Molekulargewichtsbestimmungen der Teilchen in derartigen hydrolysierenden Lösungen sind die sonst allgemein üblichen osmotischen Methoden nicht anwendbar, da wegen der Dissoziation und der Hydrolyse stets in großer Menge Begleitstoffe, wie Dissoziationsprodukte, eventuell freie Säure oder Base, vorhanden sind, deren Anzahl meist nicht genau genug bestimmt und in Rechnung gesetzt werden kann. Es wurde daher das Diffusionsvermögen der gelösten Teilchen gemessen. Zwischen dem Molekulargewicht M und dem Diffusionskoeffizienten D eines Stoffes besteht nach E. Riecke[3]) unter der Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge 1 dieselbe bleibt, die folgende einfache Gesetzmäßigkeit: $D \cdot \sqrt{M} = k =$ const. Da es sich hierbei um keine Universalkonstante k handelt, ist es korrekter, die Rieckesche Gleichung in der folgenden Form $D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2}$ und nur auf chemisch ähnliche Substanzen anzuwenden. Man hat also die Möglichkeit, Molekulargewichte gelöster Stoffe durch Messung ihrer Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Da die Diffusion tem-

---

[1]) E. Bodlaender, Diss. Berlin 1915. [2]) G. Carrara und G. B. Vespignani, Gazz. chim. Ital. **30**, II (1900) 50. [3]) E. Riecke, Z. physik. Chem. **6** (1890) 564.

peraturabhängig ist, muß man Koeffizienten, die man miteinander vergleichen will, bei derselben Temperatur bestimmen bzw. auf gleiche Temperatur umrechnen. Alle von uns gemessenen Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten von $+2{\cdot}5\%$ pro Grad Temperaturerhöhung auf 10° umgerechnet (D_{10}). Weiterhin ist der Diffusionskoeffizient von der Zähigkeit z der Lösung abhängig. Um auch diesen Einfluß auszuschalten, multipliziert man D_{10} noch mit der experimentell bestimmten Zähigkeit z des jeweiligen Lösungsmittels (im Vergleich zu der des Wassers $= 1$). So ergeben sich die speziellen Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z$, die man direkt miteinander vergleichen kann.

Bei der Diffusion von Elektrolyten stört naturgemäß die Dissoziation. Anion und Kation haben in der Regel verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten, und die Geschwindigkeit des Elektrolyten setzt sich additiv aus der Beweglichkeit der betreffenden beiden Ionenarten zusammen (W. Nernst)[1]. Nun läßt sich aber die elektrostatische Verkettung der Ionen praktisch dadurch ausschalten, wie Abegg und Bose[2]) zeigen konnten, daß man die Diffusion in Gegenwart eines großen, mindestens zehnfachen Überschusses an indifferentem Fremdelektrolyt vornimmt. Auf diese Weise ist es möglich, mittels Diffusion Ionengewichte zu bestimmen.

Für die praktische Durchführung der Diffusionsversuche hat sich die Methode von Öholm[3]) bewährt. Sie beruht im Prinzip darauf, daß in einem Zylinder das reine Lösungsmittel, also in unserem Falle die Lösung des Fremdelektrolyten (Überschichtungslösung), mit der „Diffusionslösung", welche neben Fremdelektrolyt den zu untersuchenden Stoff enthält, unterschichtet wird. Am Ende eines jeden Versuches wird der Inhalt des Diffusionszylinders — in vier gleiche Schichten getrennt — vorsichtig abgelassen und aus dem analytisch ermittelten Gehalt der einzelnen Schichten an dem diffundierenden Stoff dessen Diffusionskoeffizient berechnet. Diese Methode der freien Diffusion ist von G. Jander und Mitarbeitern[4]) vielfach angewandt worden. Die experimentelle Durchführung und die Auswertung der

---

[1]) W. Nernst, Z. physik. Chem. **2** (1888) 613. [2]) R. Abegg und E. Bose, Z. physik. Chem. **30** (1899) 545. [3]) L. W. Öholm, Z. physik. Chem. **50** (1905) 309; **70** (1910) 378. [4]) G. Jander und H. Schulz, Kolloid-Z., Erg.-Bd. **36** (1925) 109; Z. anorg. allg. Chem. **144** (1925) 225. G. Jander und A. Winkel, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 97. G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **41** (1934) 1. G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325.

Versuche geschah genau so, wie früher beschrieben wurde. Die $[H^+]$ der Lösungen wurde mit Hilfe eines Doppelkeilcolorimeters nach Bjerrum-Arrhenius bestimmt.

3. Über das verwendete Ausgangsmaterial, die Herstellung und Analyse der Lösungen.

Für die Versuche wurden aus der Reihe der seltenen Erden das Yttrium und das dreiwertige Cer ausgewählt. Das Cer gehört zu den stärker basischen, Yttrium zu den schwächer basischen Erden. Zur Bereitung der Diffusionslösungen dienten die Nitrate bzw. Perchlorate; denn diese Salze neigen — im Gegensatz zu den Sulfaten und Chloriden — am wenigsten zur Komplexbildung. Zur Herstellung der Yttriumnitratlösungen diente „Yttriumnitrat reinst" des Handels. Die Perchlorate der seltenen Erden sind äußerst hygroskopisch und daher präparativ schwer darzustellen, worauf unter anderem Wilke-Dörfurt und Schliephake[1]) hingewiesen haben. Die Perchlorate wurden infolgedessen nur in Lösungen hergestellt, und zwar ist die Yttriumperchloratlösung in der Weise bereitet worden, daß aus der Nitratlösung das Yttrium durch Ammoniak ausgefällt und nach dem Auswaschen in der berechneten Menge Perchlorsäure gelöst wurde. Durch zweimaliges Umfällen entstand so eine nitratfreie Perchloratlösung.

Die Cer(III)-perchloratlösung wurde durch Auflösen von reinstem Cerocarbonat in Perchlorsäure gewonnen. Die benutzte Perchlorsäure sowie das als Fremdelektrolyt verwendete Natriumnitrat waren analysenreine Präparate. Die weiteren Angaben über Konzentration und Zusammensetzung der einzelnen Lösungen sind in Tabelle 1 enthalten. Über die Lösungen, welche einen Zusatz von Natronlauge enthielten (Versuche Nr. 4, 5 und 8), ist noch zu bemerken, daß sich in ihnen mit steigendem Laugenzusatz zunehmende Mengen des betreffenden Erdhydroxyds, eventuell verunreinigt durch stark basische Salze, abgeschieden hatten. Diese Lösungen waren auf folgende Weise hergestellt worden: Zu der Yttriumnitratlösung, die noch den zehnfachen Überschuß an $NaNO_3$ als Zusatzelektrolyt enthielt, wurde langsam, tropfenweise unter Umrühren soviel Natronlauge zugegeben, daß auf 1 Moll $Y(NO_3)_3$ gerade 1 oder 2 Mol Lauge kamen. Der sofort entstehende Niederschlag ging auch nach häufigem Umschütteln und längerer Zeit nicht — wie bei korrespondierenden Versuchen mit *Al*-

[1]) E. Wilke-Dörfurt und O. Schliephake, Z. anorg. allg. Chem. **170** (1928) 129.

oder Fe^{III}-Salzen — wieder in Lösung. Nach 5 Wochen wurde durch ein trockenes Filter vom Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag enthielt ein bzw. zwei Drittel des ursprünglich in Lösung vorhandenen Yttriums. Die nunmehr klar bleibenden Lösungen wurden der Diffusion unterworfen. Für das Diffusionsvermögen der noch in Lösung verbliebenen Yttriumteilchen ist es im übrigen gleichgültig, auf welche Art die Lösungen bereitet wurden. Der Diffusionskoeffizient von Versuch Nr. 4, Tabelle 1, wurde sowohl mit einer Lösung erhalten, zu der die erforderliche Menge Natronlauge — wie beschrieben — langsam, tropfenweise hinzugefügt worden war, als auch mit einer, zu der die Lauge schnell aus einer Bürette zugeflossen war. In dieser Lösung war lediglich der Niederschlag etwa doppelt so voluminös als in der ersten und setzte sich schwerer ab. Sonst aber, und besonders hinsichtlich des Diffusionsvermögens der in Lösung verbliebenen Yttriumionen, unterschieden sich die beiden Lösungen nicht.

Zum Zwecke der analytischen Bestimmung wurden die Elemente aus neutraler bzw. schwach saurer Lösung bei 60° mit einem Überschuß aus 10%iger Oxalsäurelösung als Oxalate ausgefällt, Der zuerst käsig anfallende Niederschlag wurde bald kristallin und setzte sich gut ab. Nach 12stündigem Stehen wurde das Oxalat auf einem quantitativen Filter (Schleicher und Schüll Nr. 589) gesammelt und zunächst mit warmer 0·1%iger Oxalsäurelösung, darauf mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Oxalatreaktion ($CaCl_2$) gewaschen. Das den Niederschlag enthaltende Filter wurde nun in einen Weithals-Erlenmeyer-Kolben gebracht, mit 12%iger Schwefelsäure versetzt und bei etwa 60° mit 0·1 norm. Kaliumpermanganatlösung titriert. Durch einen Blindversuch wurde der Permanganatverbrauch der benutzten Filter festgestellt und in Abzug gebracht.

In den Fällen, wo die Diffusionslösungen stärker sauer waren (Versuche Nr. 1, 2 und 6, Tabelle 1), wurde zunächst mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, bis eine bleibende Trübung auftrat. Danach wurde unter Umrühren tropfenweise verdünnte Salpetersäure bzw. Perchlorsäure bis zur klaren Lösung hinzugesetzt. Erst dann wurde, wie oben beschrieben, in diesen Lösungen das Oxalat gefällt usw.

4. Das Diffusionsvermögen der Ionen des Yttriums und dreiwertigen Cers.

Die Tabelle 1 enthält nun die Ergebnisse der Diffusionsmessungen an einer Reihe von Yttrium- und Cer(III)-salzlösungen. Alle not-

wendigen Angaben über Konzentration, Zusammensetzung und $[H^+]$ der Lösungen sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten. Bei den in der letzten Spalte aufgeführten Zahlen für $D_{10} \cdot z$ handelt es sich immer um Mittelwerte aus mehreren Parallelversuchen.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der diffundierenden Lösung	$-\log[H^+]$	Zusammensetzung der Überschichtungslösung	$D_{10} \cdot z$
1	$^1/_{25}$ mol. $Y(NO_3)_3$ + 1 norm. HNO_3	~ 0	1 norm. HNO_3	0·34
2	$^1/_{25}$ mol. $Y(ClO_4)_3$ + 1 norm. $HClO_4$	~ 0	1 norm. $HClO_4$	0·35
3	$^1/_{25}$ mol. $Y(NO_3)_3$ + 1 mol. $NaNO_3$	5·05	1 mol. $NaNO_3$	0·34
4	$^1/_{25}$ mol. $Y(NO_3)_3$ + 1 mol. $NaNO_3$ + $^1/_{25}$ norm. $NaOH$	6·7	1 mol. $NaNO_3$	0·35
5	$^1/_{25}$ mol. $Y(NO_3)_3$ + 1 mol. $NaNO_3$ + $^2/_{25}$ norm. $NaOH$	6·7	1 mol. $NaNO_3$	0·35
6	$^1/_{25}$ mol. $Ce(ClO_4)_3$ + 1 norm. $HClO_4$	~ 0	1 norm. $HClO_4$	0·34$_5$
7	$^1/_{25}$ mol. $Ce(ClO_4)_3$ + 1 mol. $NaClO_4$	5·8	1 mol. $NaClO_4$	0·37
8	$^1/_{25}$ mol. $Ce(ClO_4)_3$ + 1 mol. $NaClO_4$ + $^1/_{25}$ norm. $NaOH$	5·9	1 mol. $NaClO_4$	0·36

Die Tabelle läßt folgendes erkennen: In allen untersuchten Lösungen zeigt das Yttrium das gleiche Diffusionsvermögen, $D_{10} \cdot z = 0·34—0·35$. Yttriumnitrat und -perchlorat (Versuche Nr. 1 und 2) verhalten sich völlig gleich. Es ist auch gleichgültig, ob die Diffusion in stark saurer (Versuche Nr. 1 und 2) oder in nahezu neutraler Lösung (Versuch Nr. 3) vor sich geht. Selbst Lösungen, denen — wie oben beschrieben — ein oder zwei Mole Natronlauge pro Mol Yttriumnitrat hinzugefügt waren (Versuche Nr. 4 und 5), lieferten für das in Lösung verbliebene Yttrium immer den gleichen Diffusionskoeffizienten, $D_{10} \cdot z = 0·35$. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß der aus all diesen Lösungen erhaltene Diffusionskoeffizient dem — naturgemäß noch hydratisierten — Yttriumion zukommt.

Grundsätzlich dasselbe Verhalten lassen die an Cer(III)-perchloratlösungen durchgeführten Diffusionen erkennen. Dem Ion des dreiwertigen Cers kommt der durchschnittliche Diffusionskoeffizient $D_{10} \cdot z = 0·36$ zu. Es ist für das Diffusionsvermögen ohne wesentlichen Einfluß, ob die Lösung stark sauer ist (Versuch Nr. 6) oder nur Natriumperchlorat als indifferenten Fremdelektrolyten enthält (Versuch Nr. 7), oder ob ihr pro Mol $Ce(ClO_4)_3$ 1 Mol Natronlauge zugesetzt war (Versuch Nr. 8), wodurch ein Drittel des Cers ausgefällt wurde.

Die Hydrolyse der Salze der seltenen Erden läßt sich wohl durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$[(Y \cdot aq) \cdot (ClO_4)_2]^+ + H_2O \rightleftarrows [(Y \cdot aq) \cdot (ClO_4) \cdot OH]^+ + H^+ + ClO_4^-.$$

Dieses primäre Hydrolyseprodukt $[(Y \cdot aq) \cdot (ClO_4) \cdot OH]^+$ vermag aber nun nicht mit seinesgleichen zusammenzutreten und in Lösung stabile, höher molekulare Kondensationsprodukte zu bilden, wie es in den analog zusammengesetzten, hydrolysierenden Lösungen des dreiwertigen Eisens, Aluminiums und Chroms der Fall ist; sondern versetzt man die angesäuerte Salzlösung einer seltenen Erde mit soviel Lauge, daß das molare Verhältnis Säure: Erdhydroxyd = 3:1 unterschritten wird, so entsteht sofort eine bleibende Fällung des betreffenden Erdhydroxyds bzw. stark basischer Salze.

Von allen bisher in dieser Richtung untersuchten dreisäurigen Basen sind die seltenen Erden die einzigen, die in hydrolysierenden Lösungen keine höher aggregierten Hydrolyseprodukte bilden. Vielmehr ähneln sie in diesem Verhalten außerordentlich dem Magnesium, dessen Diffusionsvermögen von W. Heukeshoven und A. Winkel[1]) gemessen wurde. Die magnesiumhaltigen Kationen zeigen über einen weiten Bereich der $[H^+]$ vom stark sauren Gebiet bis in die Nähe des Neutralpunktes stets den gleichen Diffusionskoeffizienten, $D_{10} \cdot z = \sim 0{\cdot}45$, gleichgültig, ob es sich um Magnesiumperchlorat-, Nitrat- oder Chloridlösungen handelt. Das gleiche Ergebnis hatten zahlreiche Diffusionsversuche an Zinknitratlösungen, über die G. Jander und K. F. Jahr[2]) berichtet haben.

H. Th. St. Britton[3]) untersuchte die Abnahme der Basizität der Elemente aus der Gruppe der seltenen Erden, und zwar bestimmte er den Beginn der Fällung durch Natronlauge aus dem Potential gegen die H-Elektrode. Für das Yttrium findet er in 0·0133 m YCl_3-Lösung einen p_H-Wert von 6·78. Wie man sieht, stimmen unsere auf colorimetrischem Wege ermittelten Werte (Tabelle 1, Versuche Nr. 4 und 5) hiermit gut überein.

5. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Frage untersucht, wie sich das Diffusionsvermögen einiger seltener Erden in Lösungen von sehr verschiedenem Säuregrad ändert. Mit Hilfe der Methode der freien

---

[1]) W. Heukeshoven und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 1.
[2]) G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **43** (1936) 299.
[3]) H. Th. St. Britton, J. chem. Soc. London **127** (1925) 2142.

Diffusion wurden die speziellen Diffusionskoeffizienten der Yttriumionen in Nitrat- und Perchloratlösungen, der Ionen des dreiwertigen Cers in Perchloratlösungen bestimmt. Es wurden stets dieselben Koeffizienten gemessen (für die hydratisierten Yttriumionen $D_{10} \cdot z =$ 0·34—0·35; für die Cerionen $D_{10} \cdot z = \sim 0·36$); dabei war es gleichgültig, ob die Lösungen stark sauer (1 norm.) oder nahezu neutral waren, oder ob in ihnen pro Mol Erdmetall 1 bzw. 2 Mole Natronlauge hinzugefügt waren. Durch die Lauge wurden ein bzw. zwei Drittel des ursprünglich in Lösung vorhandenen Metalls als Hydroxyd ausgefällt. Die in Lösung verbliebenen Teilchen zeigten weiterhin dasselbe Diffusionsvermögen. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß es sich bei den gemessenen Werten um die wahren Diffusionskoeffizienten der — sicherlich noch hydratisierten — Yttrium- bzw. Cer(III)-Ionen handelt. In den hydrolysierenden Lösungen der Salze der seltenen Erden treten also mit sinkender $[H^+]$, d. h. steigendem Laugenzusatz, keine höher molekularen, in Lösung stabilen Kondensationsprodukte auf, wie es in analog zusammengesetzten Lösungen der Salze des dreiwertigen Eisens, Aluminiums und Chroms der Fall ist.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Zur Lichtabsorption und Konstitution von organischen Verbindungen.

1. Zur Analyse der Extinktionskurven von aromatischen SCHIFFschen Basen.

Von

Á. v. Kiss und G. Auer.

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 6. 41.)

Es wurden die Extinktionskurven von mehreren aromatischen SCHIFFschen Basen und ihren Ausgangsstoffen bei Zimmertemperatur im ganzen Gebiet des Spektrums genau ausgemessen. Eine Analyse bzw. Synthese der Extinktionskurven von SCHIFFschen Basen hat gezeigt, daß die Extinktion derselben keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe ist. Beim Aufbau der SCHIFFschen Basen werden die Banden der Ausgangsstoffe allgemein verwischt. Der Ausbau von neueren Ringsystemen mit konjugierten Doppelbindungen verursacht Bandenverschiebungen nach langen Wellen. Die Lichtabsorption kann aber nicht als eine Anregung des einheitlichen π-Elektronensystems aufgefaßt werden, sondern die einzelnen Bestandteile der SCHIFFschen Basen erhalten mehr oder weniger stark ausgeprägt ihre selektive Absorption. Darauf weist die wechselnde Anzahl der durch die Kurvenanalyse erhaltenen Teilbanden bei den einzelnen SCHIFFschen Basen hin. Die mesomeren Umwandlungen ändern die Struktur der Extinktionskurven. Bei der Ausbildung der Wasserstoffbrücke bzw. der chinoiden Umwandlung erscheint eine neue Bande an der Grenze des Sichtbaren.

Einleitung.

Die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten von theoretischem und experimentellem Inhalt[1]) haben die Gesetzmäßigkeiten der Lichtabsorption und Konstitution bei organischen Verbindungen soweit geklärt, daß auch Teilfragen erfolgreich untersucht werden können. Diesmal werden wir die Frage beantworten, in welchem Maße die Lichtabsorption der Chromophorgruppen beim Einbau in die SCHIFFschen Basen geändert wird.

Wegen der experimentellen Einrichtung und der Meßmethode verweisen wir auf frühere Arbeiten[2]). Um Wiederholungen zu vermeiden, werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt.

---

[1]) Um Raum zu sparen, sehen wir von der Angabe der reichen Literatur ab.

[2]) Á. v. KISS und M. GERENDÁS, Acta chem. mineral. physic. Univ. Szeged **4** (1934 bis 1935) 124, 272; **5** (1936 bis 1937) 153. Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117.

Die Extinktionskurven.

Der molare Extinktionskoeffizient (ε) bei einer Wellenlänge (λ) ist definiert durch das BEER-LAMBERTsche Gesetz:

$$\varepsilon = (\log J_0/J)/cd \qquad (1)$$

(J_0 bzw. J Intensitäten des ungeschwächten bzw. des geschwächten Lichtes, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes in Grammol pro Liter, d die Schichtdicke der Lösung in Zentimetern).

Die durch $\log \varepsilon$ und Wellenzahlen ($\nu = 1/\lambda$) definierten Extinktionskurven sind in den Abb. 1 bis 16 wiedergegeben. Um vergleichbare Resultate zu haben, wurden alle besprochenen Extinktionskurven unter gleichen Versuchsbedingungen (in wasserfreiem Äthylalkohol) mit gleicher Meßgenauigkeit aufgenommen[1]). In den Tabellen 1 und 2 sind die Bandenmaxima in Wellenzahlen, die $\log \varepsilon$-Werte an der Stelle der Maxima und weiterhin die F-Werte der Teilbanden zusammengestellt.

Die erste Absorptionsbande des Benzols (I) zeigt eine gut ausgebildete Schwingungsstruktur (Abb. 4, Kurve 1). Die Bandenmaxima sind gegenüber des Spektrums der methylalkoholischen[2]) bzw. der wässerigen[3]) Lösung etwas nach langen Wellen verschoben. Die Schärfe der Schwingungsbanden ist keinesfalls schlechter als in weniger polaren Lösungsmitteln.

Benzaldehyd (II) hat eine niedrigere und eine höhere verwischte Bande bei 30000 und 36500 cm^{-1}, ein scharfe Bande bei 40800 cm^{-1}, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 44800 cm^{-1} (Abb. 1, Kurve 1). Nach der Kurvenanalyse besteht die Extinktionskurve aus vier Teilbanden.

Salicylaldehyd (III) hat zwei schmale Banden bei 30920 und 39340 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 45600 cm^{-1} (Abb. 1, Kurve 2). Die Kurvenanalyse gibt fünf Teilbanden.

---

[1]) Bei den Verbindungen mit schwach saurem bzw. basischem Charakter hat man mit ihrer elektrolytischen Dissoziation zu rechnen. Da die organischen Verbindungen im allgemeinen im ionisierten und im nicht dissoziierten Zustande Unterschiede in ihren Extinktionskurven aufweisen, so kann dieser Umstand die Versuchsresultate beeinflussen. Da indessen die Dissoziation der untersuchten Verbindungen in wasserfreiem Äthylalkohol sehr schwach sein dürfte, können die gemessenen Kurven ohne wesentliche Fehler als die Extinktionskurven der nicht dissoziierten Moleküle angesehen werden.

[2]) K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201.

[3]) G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 39.

m-Oxybenzaldehyd (IV) hat eine breitere (32100 cm^{-1}) und eine schmälere (39420 cm^{-1}) Bande, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 43000 cm^{-1}, dessen Maximum bei 44600 cm^{-1} liegen wird (Abb. 2, Kurve 1). Die Kurvenanalyse gibt vier Teilbanden.

p-Oxybenzaldehyd (V) hat eine breite hohe Bande bei 35400 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 43000 cm^{-1}, dessen Maximum bei 44820 cm^{-1} liegen dürfte. Bei 30400 cm^{-1} hat die Extinktionskurve einen Wendepunkt (Abb. 3, Kurve 1). Die Kurvenanalyse gibt vier Teilbanden.

Anilin (VI) hat eine niedrigere schmälere und eine breitere höhere Bande bei 35340 und 42600 cm^{-1} (Abb. 2, Kurve 2). Die Kurvenanalyse gibt zwei Teilbanden.

o-Aminophenol (VII) hat eine schmale Bande bei 35000 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 46000 cm^{-1} (Abb. 16, Kurve 2). Die Kurvenanalyse gibt drei Teilbanden.

m-Aminophenol (VIII) hat eine schmale Bande bei 35100 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 45000 cm^{-1} (Abb. 3, Kurve 2). Die Kurvenanalyse gibt drei Teilbanden.

p-Aminophenol (IX) hat zwei breitere (27000 und 43700 cm^{-1}) und eine schmälere Bande (33420 cm^{-1}) (Abb. 4, Kurve 2). Die Kurvenanalyse gibt fünf Teilbanden.

Tabelle 1.

I	—	—	39000 (2·16)	—
II	—	—	36500 (3·08)	48000 (4·08)
III	—	30920 (3·21)	39340 (3·84)	45600 (3·96)
IV	—	32100 (3·18)	39420 (3·72)	44600 (3·88)
V	—	30400 (2·12)	35400 (4·02)	44800 (3·84)
VI	—	—	35340 (3·17)	42600 (3·84)
VII	—	—	34870 (3·36)	43200 (3·74)
VIII	—	—	35100 (3·22)	45000 (3·64)
IX	—	27000 (2·70)	33420 (3·38)	43700 (3·91)
X	—	—	37700 (0·76)	—
XI	—	—	34200 (3·41)	43800 (3·70)
XII	30800 (3·82)	32800 (4·03)	38430 (4·19)	—
XIII	—	28900 (3·75)	41000 (4·02)	—
XIV	—	29700 (4·00)	42600 (4·06)	49000 (4·36)
XV	23000 (2·22)	31200 (4·16)	36600 (4·14)	45100 (4·37)
XVI	—	32100 (4·13)	37600 (4·13)	46100 (4·29)
XVII	23400 (1·96)	35700 (4·17)	—	44400 (4·23)
XVIII	22500 (3·21)	28600 (4·16)	37100 (4·07)	45400 (4·43)
XIX	22700 (2·43)	29400 (4·04)	37600 (4·03)	44200 (4·23)
XX	23200 (2·24)	30400 (4·14)	37400 (4·13)	46500 (4·56)
XXI	24500 (3·02)	31600 (3·88)	39100 (4·36)	—
XXII	25200 (3·67)	30800 (4·06)	39400 (4·28)	—

Tabelle 2.

Stoff	V_{max}	log ε	h'	$F \cdot 10^{-6}$
II	31 200	1·300	3000	0·106
	35 000	3·018	1200	2·217
	36 710	2·800	1820	2·036
	40 800	4·650	2190	173·4
III	30 920	3·210	2010	5·778
	34 650	2·560	1250	0·805
	39 200	3·830	1300	17·08
	41 400	3·460	1200	6·134
	56 000	3·941	1300	20·07
IV	31 000	2·018	1880	0·347
	33 300	2·018	1880	0·347
	39 420	3·720	2100	19·80
	45 310	3·902	2130	30·13
V	32 230	2·225	2600	0·774
	35 000	3·851	1960	24·56
	37 600	3·693	2500	21·85
	45 000	3·812	1940	22·31
VI	35 310	3·150	2000	5·008
	43 620	3·834	2700	32·66
VII	34 410	3·321	1410	19·37
	35 400	3·043	1250	2·446
	42 810	3·675	2310	5·233
VIII	34 820	3·190	1250	3·432
	36 800	2·890	1270	1·748
	42 310	3·620	2200	16·26
IX	24 930	2·620	2630	1·947
	28 700	2·640	2725	2·109
	33 500	3·361	2776	11·27
	43 620	3·910	3700	53·31
	42 200	3·710	3070	27·91
	45 320	3·710	3070	27·91
X	37 410	0·748	1910	0·019
	43 000	1·934	1920	0·292
XI	33 710	3·380	1400	5·953
	35 700	3·100	1250	2·789
	41 500	3·556	2300	14·665
XII	30 050	3·710	1850	16·82
	32 800	3·925	1920	28·65
	38 450	4·181	3750	100·6
	37 000	3·987	3000	51·61
	39 790	3·987	3000	51·61
	45 530	4·065	2850	58·67
XIII	29 220	3·729	2520	23·93
	33 400	3·590	2200	15·14
	36 910	3·860	2880	36·98
	41 300	4·000	2900	51·41
	44 710	3·828	2310	27·55

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Stoff	V_{max}	log ε	h'	$F \cdot 10^{-6}$
XIV	29 800	3·982	2600	46·30
	34 310	3·730	2220	21·13
	38 010	3·925	2810	41·91
	42 030	4·016	2650	48·74
	45 650	3·948	1950	30·66
XV	23 070	2·222	1820	0·538
	31 070	4·150	2930	73·03
	36 900	4·141	2800	68·67
	44 500	4·320	2700	95·49
XVI	31 920	4·131	2650	63·51
	37 800	4·132	2600	65·40
	45 200	4·233	3800	115·2
	43 780	4·023	3210	60·09
	46 810	4·023	3210	60·09
XVII	23 600	1·956	1300	0·208
	29 690	3·788	1310	14·25
	34 400	4·231	3820	115·3
	32 780	4·023	3150	58·87
	36 130	4·023	3150	58·87
	44 520	4·222	2720	80·35
XVIII	22 350	3·218	1750	5·124
	28 470	4·153	2350	59·25
	32 500	3·740	2200	21·43
	34 400	3·730	1200	11·43
	37 210	4·071	2210	44·21
	43 290	4·330	2890	109·5
XIX	22 850	2·421	1850	0·865
	28 910	4·040	2010	39·07
	32 700	3·887	2600	35·53
	37 400	4·020	2100	38·98
	44 700	4·227	3800	113·6
	43 120	4·053	2900	58·08
	46 120	4·053	2900	58·08
XX	29 000	4·000	1910	38·86
	32 220	4·061	2590	58·83
	37 200	4·106	2500	56·57
	43 460	4·198	2250	62·92
	46 900	4·535	2500	151·9
XXI	24 530	3·021	1850	3·442
	31 530	3·882	2150	29·04
	39 120	4·360	2190	86·90
	45 420	4·502	2150	121·1
XXII	25 480	3·670	1950	80·99
	30 900	4·062	2600	53·16
	39 400	4·279	3800	128·1
	38 110	4·100	2810	62·71
	41 360	4·100	2810	62·71
	45 890	4·381	2310	98·45

Abb. 1. Kurve 1: Benzaldehyd (analysiert). Kurve 2: Salicylaldehyd (analysiert). Formel von II. Protomerie von XXI.

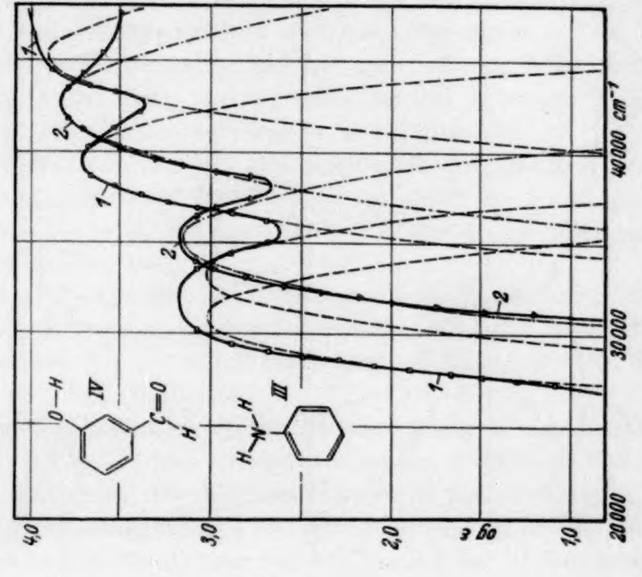


Abb. 2. Kurve 1: 3-Oxybenzaldehyd (analysiert). Kurve 2: Anilin (analysiert). Formeln von VI (als II bezeichnet) und IV.

Abb. 3. Kurve 1: 4-Oxybenzaldehyd (analysiert). Kurve 2: *m*-Aminophenol (analysiert). Formel von VIII. Protomerie von V.

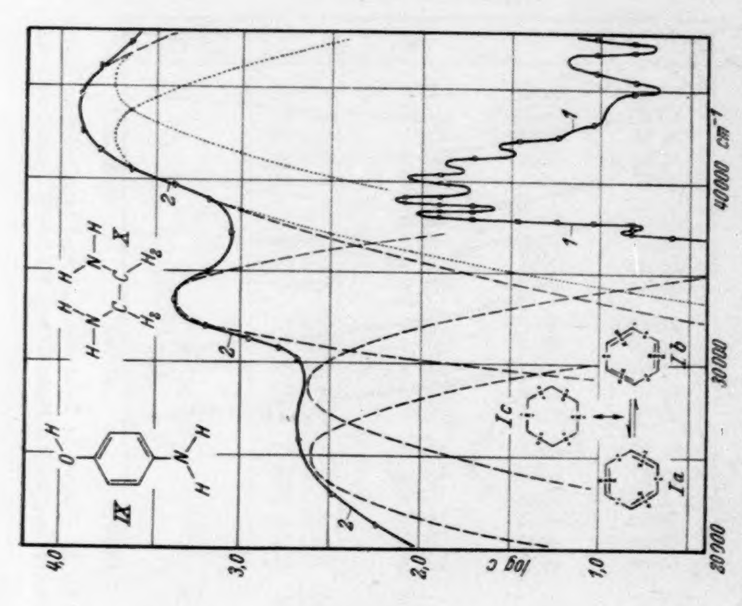


Abb. 4. Kurve 1: Benzol. Kurve 2: *p*-Aminophenol (analysiert). Formeln von IX und X. Elektromerie von I.

Äthylendiamin (X) hat eine niedrige verwischte Bande bei 43000 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 43000 cm^{-1} (Abb. 14, Kurve 1). Die Kurvenanalyse gibt zwei Teilbanden.

Orthophenylendiamin (XI) hat eine schmale hohe Bande bei 34200 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 41000 cm^{-1} (Abb. 16, Kurve 1). Die Kurvenanalyse gibt drei Teilbanden.

Benzalanilin (XII) hat zwei verwischte hohe Banden bei 32800 und 38430 cm^{-1} einen Wendepunkt bei 30800 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 47000 cm^{-1} (Abb. 5, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt fünf Teilbanden.

Benzal-2'-oxyanilin (XIII) hat eine hohe Bande bei 28900 cm^{-1} und eine sehr breite verflachte Bande bei 41000 cm^{-1}, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 47000 cm^{-1} (Abb. 6, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt fünf Teilbanden.

Benzal-4'-oxyanilin (XIV) hat eine gleich struktrierte Extinktionskurve wie XII mit Bandenmaxima bei 27000 und 42000 cm^{-1} (Abb. 7, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt fünf Teilbanden.

2-Oxybenzalanilin (XV) hat eine niedrigere schmälere Bande bei 23000 cm^{-1} und drei höhere breitere Banden bei 31200, 36600 und 45100 cm^{-1} (Abb. 8, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt vier Teilbanden.

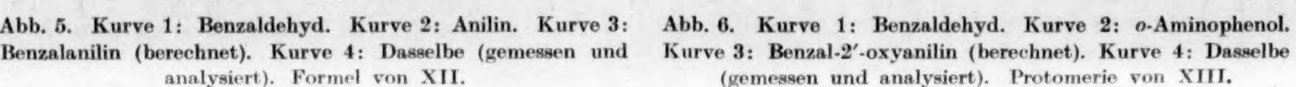
3-Oxybenzalanilin (XVI) hat zwei hohe Banden bei 32100 und 37600 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 43000 cm^{-1}, deren Maximum bei 46100 cm^{-1} liegen wird (Abb. 9, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt vier Teilbanden.

4-Oxybenzalanilin (XVII) hat eine niedrigere schmale Bande bei 23400 cm^{-1} und zwei breite Banden bei 35700 und 44440 cm^{-1} (Abb. 10, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt fünf Teilbanden.

2-Oxybenzal-2'-oxyanilin (XVIII) hat eine schmälere niedrigere Bande bei 22500 cm^{-1} und zwei höhere breitere Banden bei 28600 und 37100 cm^{-1} weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 41800 cm^{-1}, dessen Maximum bei 45400 cm^{-1} liegen wird (Abb. 11, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt sechs Teilbanden.

2-Oxybenzal-3'-oxyanilin (XIX) hat eine niedrigere schmale Bande bei 22700 cm^{-1} und drei höhere Banden bei 29400, 37600 und 44200 cm^{-1} (Abb. 12, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt sechs Teilbanden.

2-Oxybenzal-4'-oxyanilin (XX) hat eine ähnliche Extinktionskurve wie XIX. Die Bandenmaxima liegen bei 23200, 30400, 37400



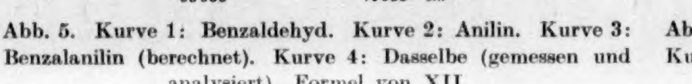


Abb. 5. Kurve 1: Benzaldehyd. Kurve 2: Anilin. Kurve 3: Benzalanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Formel von XII.

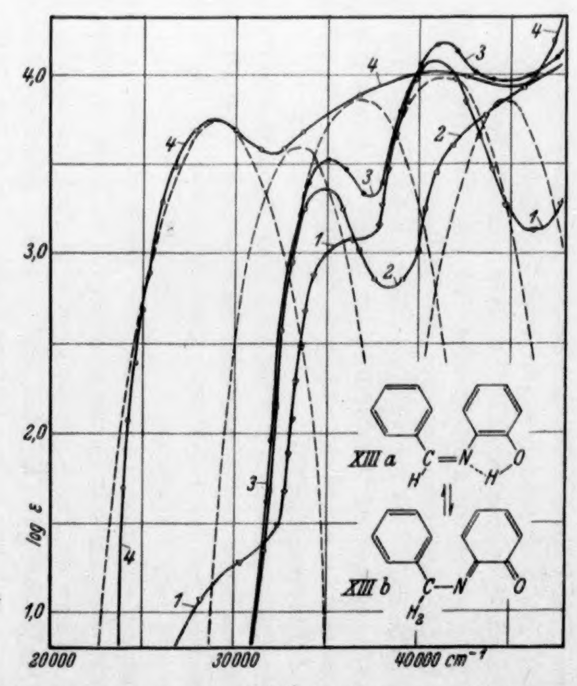


Abb. 6. Kurve 1: Benzaldehyd. Kurve 2: *o*-Aminophenol. Kurve 3: Benzal-2′-oxyanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Protomerie von XIII.

Abb. 7. Kurve 1: Benzaldehyd. Kurve 2: *m*-Aminophenol. Kurve 3: Benzal-4′-oxyanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Protomerie von XIV.

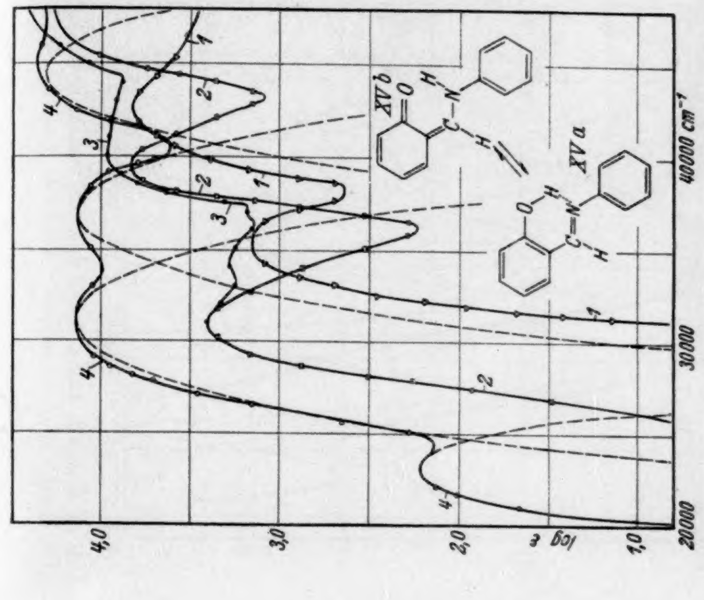


Abb. 8. Kurve 1: Anilin. Kurve 2: Salicylaldehyd. Kurve 3: 2-Oxybenzalanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Protomerie von XV.

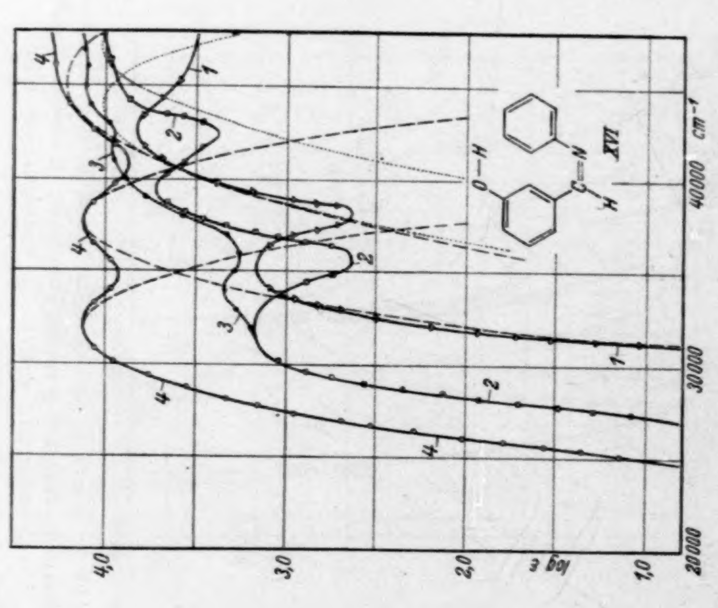


Abb. 9. Kurve 1: Anilin. Kurve 2: 3-Oxybenzaldehyd. Kurve 3: 3-Oxybenzalanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Formel von XVI.

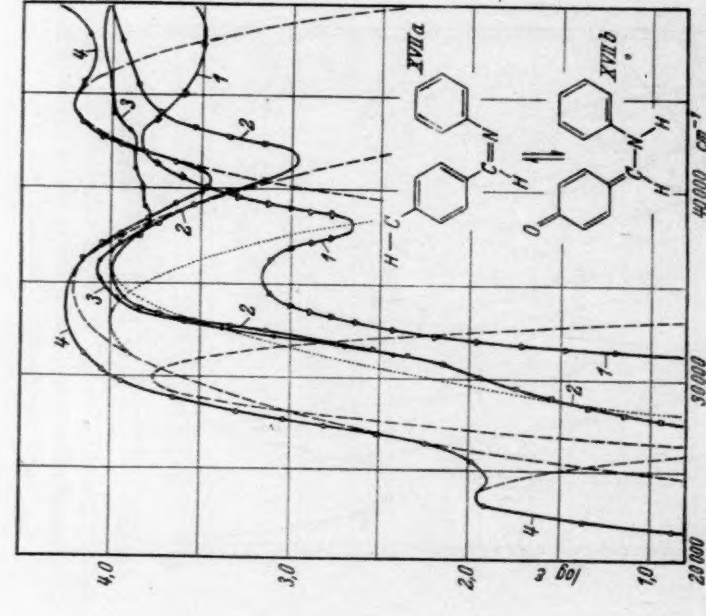


Abb. 10. Kurve 1: Anilin. Kurve 2: 4-Oxybenzaldehyd. Kurve 3: 4-Oxybenzalanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Protomerie von XVII.

Abb. 11. Kurve 1: *o*-Aminophenol. Kurve 2: Salicylaldehyd. Kurve 3: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Protomerie von XVIII.

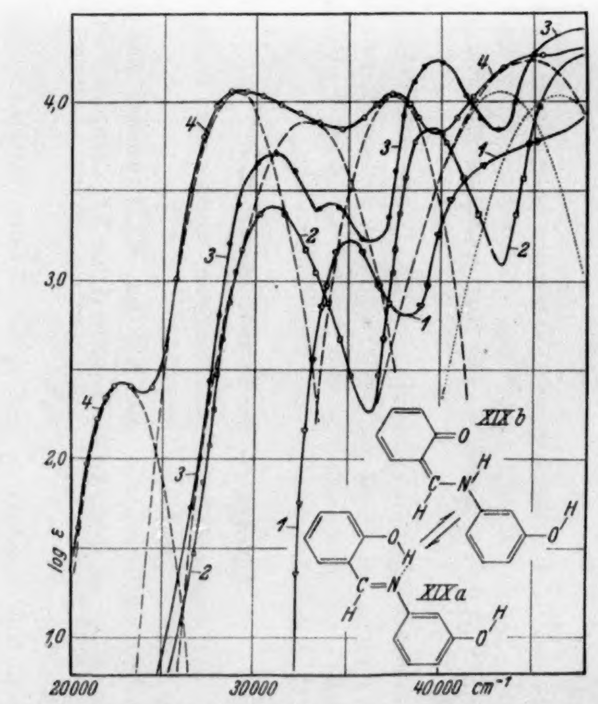


Abb. 12. Kurve 1: *m*-Aminophenol. Kurve 2: Salicylaldehyd. Kurve 3: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Protomerie von XIX.

und 46500 cm^{-1} (Abb. 13, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt fünf Teilbanden.

Salicylaldehydäthylendiimin (XXI) hat drei hohe scharfe Banden bei 24500, 31600 und 39100 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 44000 cm^{-1} (Abb. 14, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt vier Teilbanden.

Salicylaldehydorthophenylendiimin (XXII) hat zwei hohe verwischte Banden bei 30800 und 39400 cm^{-1}, ein Nebenmaximum bei 25200 cm^{-1} und einen aufsteigenden Ast bei 45000 cm^{-1} (Abb. 15, Kurve 4). Die Kurvenanalyse gibt fünf Teilbanden.

Zur Analyse der Extinktionskurven.

Bei der Analyse der Extinktionskurven wurden zwei entgegengesetzte Wege eingeschlagen.

Die Extinktionskurven von XII bis XXII wurden aus den Absorptionskurven ihrer Ausgangsstoffe (I bis XI) nach der Formel:

$$\varepsilon = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \qquad (2)$$

berechnet. Hier bedeuten ε_1 und ε_2 die molaren Extinktionskoeffizienten, n_1 und n_2 die Anzahl der in XII bis XXII vorkommenden Moleküle von I bis XI. Mit diesen Berechnungen wollen wir die Frage beantworten, in welchem Maße durch die Synthese die Eigenabsorption der Ausgangsstoffe verändert wird. Die so erhaltenen Extinktionskurven wurden mit ausgefüllten Kreisen bezeichnet (Abb. 5 bis 15, Kurve 3).

Wie ersichtlich (Abb. 5 bis 15) weichen die nach der Formel (2) berechneten (Kurve 3) bzw. experimentell erhaltenen (Kurve 4) Extinktionskurven voneinander beträchtlich ab. Ein Zeichen dafür, daß bei den untersuchten Verbindungen die Extinktion keine additive Eigenschaft der Ausgangsstoffe ist. Die Bildung der Schiffschen Basen verursacht in jedem Falle in dem ganzen Gebiete des Spektrum eine Zunahme der Extinktion. Besonders stark ist diese bei den 2- und 4-Oxyderivaten an der Grenze des Sichtbaren. Bei einer entsprechenden Verschiebung der Banden der Ausgangsstoffe bekommt man eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell erhaltenen Extinktionskurven. Doch bleiben bei der Intensität beträchtliche Abweichungen bestehen. Daher wurden die in dieser Weise berechneten Extinktionskurven nicht wiedergegeben. Die stärkere Zunahme der Extinktion an der Grenze des Sichtbaren bei

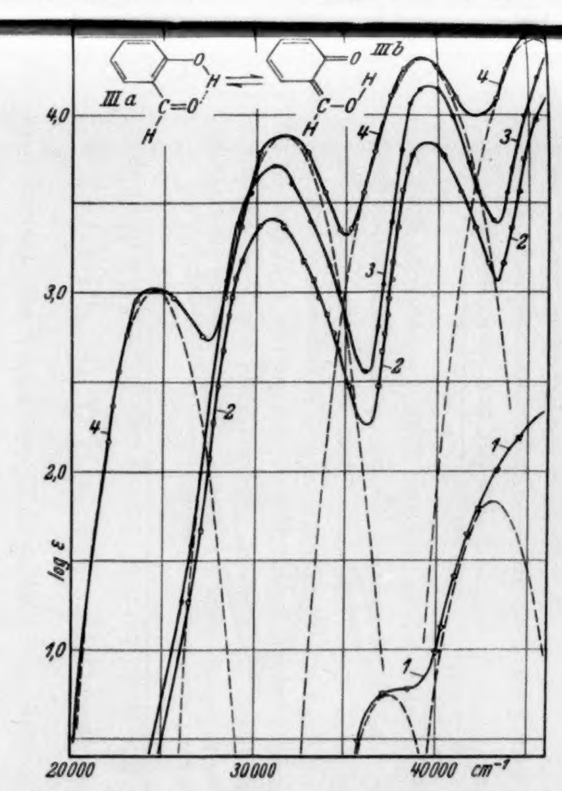


Abb. 13. Kurve 1: Salicylaldehyd. Kurve 2: *p*-Aminophenol. Kurve 3: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Protomerie von XX.

Abb. 14. Kurve 1: Äthylendiamin (analysiert). Kurve 2: Salicylaldehyd. Kurve 3: Salicylaldehydäthylendiimin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Protomerie von III.

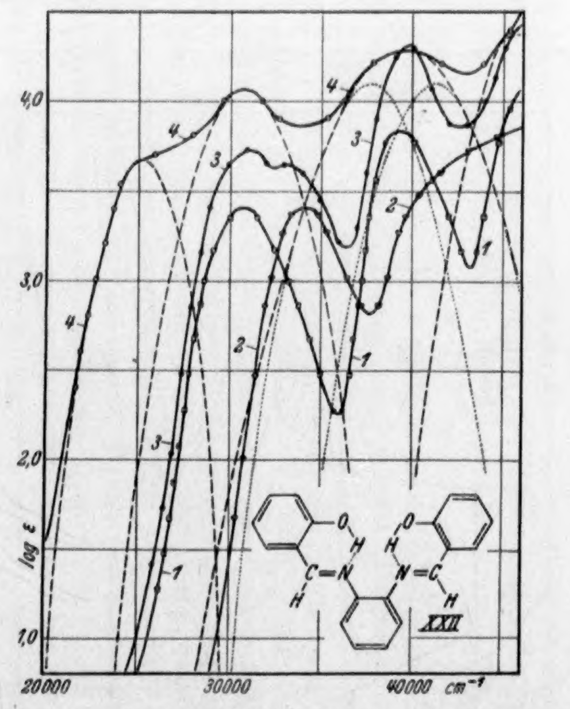


Abb. 15. Kurve 1: Salicylaldehyd. Kurve 2: Orthophenylendiamin. Kurve 3: Salicylaldehydorthophenylendiimin (berechnet). Kurve 4: Dasselbe (gemessen und analysiert). Formel von XXII.

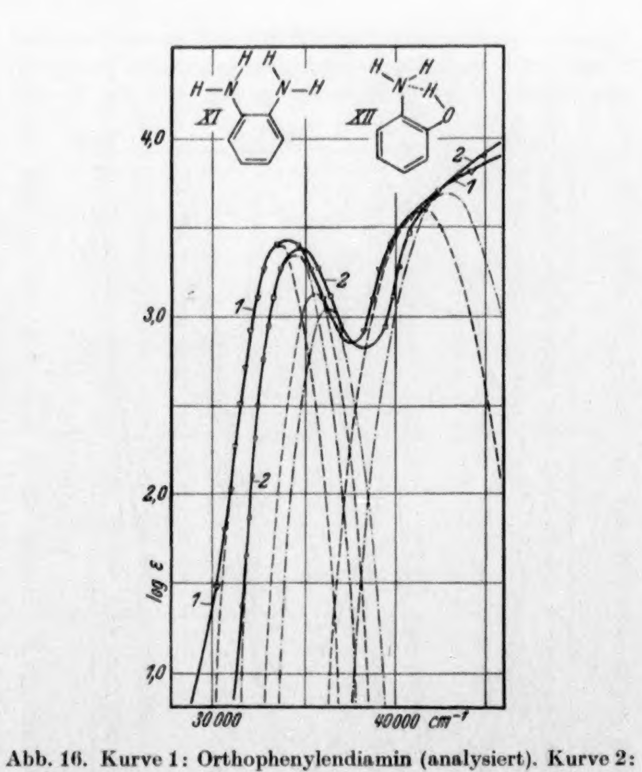


Abb. 16. Kurve 1: Orthophenylendiamin (analysiert). Kurve 2: o-Aminophenol (analysiert). Formeln von VII (als XII bezeichnet) und XI.

den 2- und 4-Oxyderivaten weist darauf hin, daß die Synthese die Wege neuer Absorptionsvorgänge eröffnet.

Die Banden der gemessenen Extinktionskurven der Verbindungen II bis XXII wurden nach der Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} e^{-(d\nu/h)^2} \tag{3}$$

berechnet. Hier bedeuten $\varepsilon_{\max}$ die Extinktion an der Stelle des Bandenmaximums, $d\nu$ die Entfernung von dem Maximum in Schwingungszahlen und h eine empirische Konstante. Mit diesen Berechnungen wollen wir dem Mechanismus der Lichtabsorption näher kommen.

Die berechneten Teilbanden sind definiert durch die Lage des Bandenmaximums, durch die Extinktion an der Stelle des Maximums, durch die Halbwertsbreite des Maximums (h'). Diese ist gegeben durch:

$$h' = h \cdot 1{\cdot}6651 \tag{4}$$

und durch den Flächeninhalt der Bande. Sie kann nach der Formel:

$$F = \int_0^\infty \varepsilon \, d\nu = \varepsilon_{\max} \int_0^\infty e^{-(d\nu/h)^2} = \varepsilon_{\max} h \sqrt{\pi} = \varepsilon_{\max} h' \cdot 1{\cdot}0645 \tag{5}$$

berechnet werden. Da wir zu Vergleichszwecken nur relative Werte von F nötig haben, so brauchen wie die Anzahl der Resonatoren in den Absorptionsbereichen nicht zu berechnen[1]).

Um die Willkürlichkeit der Kurvenanalyse zu vermeiden, wurden zuerst die freistehenden, nachher die einigermaßen frei stehenden Banden berechnet und die bleibenden Extinktionen möglichst restlos gewissen Banden zugeordnet. Die berechneten Banden sind in den Abb. 1 bis 16 mit unterbrochenen Linien eingezeichnet.

Die berechneten Banden der untersuchten Benzolderivate (II bis IX und XI) weichen sowohl in Lage, als in Höhe und Halbwertsbreite voneinander stark ab (Tabelle 2), ein Zeichen dafür, daß die im Benzolkern stattfindende Substitution starke Bandenverschiebungen und Zunahme der Extinktion verursacht. Die Anzahl der Teilbanden variiert zwischen 2 und 5, eine wahrscheinliche Erklärung dafür, daß die Substitution neue Absorptionsvorgänge ermöglicht.

Bei den untersuchten SCHIFFschen Basen variiert die Anzahl der Teilbanden zwischen 4 und 6 (Tabelle 2). Die Zunahme der Anzahl der Teilbanden spricht für das Auftreten von neuen Absorptionsmöglichkeiten. Auch gemäß den Resultaten der Kurvenanalyse ist die

[1]) Vgl. W. KUHN und E. BRAUN, Z. physik. Chem. (B) **8** (1930) 281. E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261. E. HERTEL und M. SCHINTZEL, Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 289.

Extinktion der SCHIFFschen Basen keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe. Die weitere Verfolgung der Frage erschweren die folgenden Fehlerquellen der Kurvenanalyse.

Nach der Formel (3) erhält man symmetrische Banden, d. h. typische Verteilungskurven. Demgegenüber zeigen die gemessenen Banden der Extinktionskurven allgemein einen steileren Abfall nach kurzen bzw. langen Wellen. Die Asymmetrie der Banden hat zur Folge, daß man nach der Formel (3) bei solchen Banden mehr Teilbanden erhält als in Wirklichkeit bestehen. Diesen Fehler kann man eliminieren durch Weglassen der Banden von kleinerer Intensität. Schwerwiegender ist der Umstand, daß die Teilbanden von gleicher Lage nach der Kurvenanalyse nicht zu finden sind. Da die Höhe und Halbwertsbreite der Banden stark variieren kann (Tabelle 2), so ist die größere Höhe bzw. Breite einer Bande nicht ein sicheres Zeichen ihrer Zusammengesetztheit. Da wir über die normale Halbwertsbreite einer Teilbande nicht orientiert sind, enthält die Kurvenanalyse der verflachten Teile der Extinktionskurven eine gewisse Willkür. Um dies möglichst herabzusetzen, wurden solche Kurventeile in Teilbanden von mittlerer Halbwertsbreite zerlegt.

Im Sinne des Gesagten kann eine Deformation bzw. Deckung der Banden bei der Kurvenanalyse eine Zunahme bzw. Verminderung der Teilbanden verursachen. So ist bei der Verwertung der Resultate der Kurvenanalyse eine gewisse Vorsicht angeraten.

Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Den Anregungen der π-Elektronen der Benzolkerne entsprechen zwei Banden (Abb. 4, Kurve 1). Die erste Bande mit Schwingungsstruktur sollte der ersten Anregungsstufe entsprechen. Die zweite Bande in der Gegend von 45000 cm^{-1} könnte die Lösung der π-Bindungen bedeuten.

Die Lichtabsorption der Benzolderivaten setzt sich zusammen aus der Eigenabsorption der Benzolkerne und der der Substituenten. Die Einführung von Substituenten in den Benzolkernen verursacht eine Verschiebung der zwei Benzolbanden nach langen Wellen[1]) und eine Zunahme der Extinktion. Darüber können uns die ν-, log ε- und F-Werte der Tabelle 2 Aufschluß geben.

---

[1]) Vgl. K. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201. G. FÖRSTER und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 343. Vgl. dort die weitere Literatur.

Wegen der Resonanz zwischen den zwei Strukturen Ia und Ib (Abb. 4) wird neuerdings die Struktur Ic angenommen[1]) (Abb. 4, die Kreuze bedeuten π-Elektronen). Die Substitution sollte die Struktur Ic verändern[2]). Wenn die Störung der Elektronenverteilung von Ic Unterschiede in der Stärke der π-Bindungen verursacht, so gibt die Anregung der π-Elektronen Banden von verschiedener Frequenz, d. h. eine Aufspaltung der Benzolbanden. Eine Zunahme der Teilbanden bei II bis IX und XI scheint dies zu bestätigen. Zur Extinktion des Benzolkernes addieren sich die Eigenabsorptionen der Substituenten und vermehren die Anzahl der Teilbanden. Da die einzelnen Teilbanden bestimmten Chromophoren der Moleküle von II bis IX und XI einstweilen nicht zugeordnet werden können, sehen wir von der weiteren Besprechung des Mechanismus der Lichtabsorption ab. So wird auch eine Angabe der möglichen Elektronenanordnungen überflüssig.

Bei XII bis XXII kann ein konjugiertes System von Doppelbindungen entstehen[3]). So ist zu erwarten, daß alle π-Elektronen dieser Verbindungen in der Ausbildung des mesomeren Systems beteiligt sein werden. Die einzelnen Chromophore des konjugierten Systems können ihre Individualität verlieren und die Lichtabsorption kann als eine Anregung des gesamten π-Elektronensystems aufgefaßt werden[4]). So erfährt das Absorptionsspektrum der Ausgangsstoffe eine tiefgreifende Änderung, was die Resultate der Kurven-Synthese und -Analyse wohl bestätigt haben.

Die Anregungsenergie nimmt mit der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen ab. D. h. die Benzolbanden werden nach langen Wellen verschoben. Auch die Intensität der Banden nimmt stark zu. Die Ursachen davon sind die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit und die Beteiligung von neuen Anregungsvorgängen in der Lichtabsorption. Dies zeigt ein Vergleich der Extinktionskurven der

---

[1]) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1940. S. 480. [2]) W. Hückel, Z. Physik **72** (1931) 310. Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 163. G. W. Wehland und L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2086. [3]) In den Abb. 1 bis 16 sind die möglichen protomeren Formen der untersuchten Verbindungen abgebildet. Aus diesen können die elektromeren Formen mit verschiedener Lage der Doppelbindungen in Benzolkernen leicht abgeleitet werden. So wurde, um Raum zu sparen, von deren Wiedergabe abgesehen. Ebenso wurden die weniger wahrscheinlichen polaren Formen nicht angegeben. Vgl. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **40** (1938). [4]) Vgl. G. Kortüm, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 39; **43** (1939) 27. Z. Elektrochem. **47** (1941) 55.

Ausgangsstoffe (II bis XI) und der SCHIFFschen Basen (XII bis XXII).

Trotz des konjugierten Systems von Doppelbindungen kann von einer lokalisierten Anregung von gewissen π-Elektronen und demnach von einer Zuordnung von einzelnen Banden zu bestimmten Chromophorengruppen bei den untersuchten SCHIFFschen Basen die Rede sein.

Neulich sind HERTEL und SCHINZEL[1]) nach der Analyse der Extinktionskurven von Benzalanilinderivaten zum Ergebnis gekommen, daß der Phenylkern und die Azomethingruppe ($-HC=N-$) als getrennte Chromophore wirken, und daß der Azomethingruppe allgemein zwei hohe Banden zukommen[2]). Nach ihren Resultaten sollte die Lichtabsorption der Azomethingruppe im langwelligen Ultraviolett die Extinktionskurve der untersuchten SCHIFFschen Basen beherrschen[3]).

Die untersuchten SCHIFFschen Basen mit einer zur *NH*-Gruppe 2- bzw. 4-ständigen *OH* (XIII bis XV und XVII bis XXII) haben an der Grenze des Sichtbaren eine Bande, welche bei der 3-Oxyderivaten (XVI) fehlt. D. h. die protomeren Umwandlungen eröffnen die Wege von neuen Absorptionsvorgängen. Die erwähnte Bande kann der Wasserstoffbrücke bzw. der chinoidalen Umwandlung zugeschrieben werden. Da bei den 2-Oxyverbindungen die *OH*-Bande im Infrarot[4]) fehlt, so wird der Wasserstoffbrücke der Vorzug gegeben. Es wäre aber verfehlt, die Möglichkeit einer chinoidalen Umwandlung bei den 2-Oxyderivaten zu leugnen. In der Lichtabsorption werden alle möglichen protomeren und elektromeren Formen ihrer Wahrscheinlichkeit nach eine Rolle spielen. Von der Konstitution der Verbindungen und von den Versuchsbedingungen abhängend wird die eine oder die andere Form vorherrschen und die Lichtabsorption be-

---

[1]) E. HERTEL und M. SCHINZEL, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 289. [2]) Diese sehr plausible Erklärungsweise von HERTEL und SCHINZEL weicht aber von der jetzigen allgemeinen Auffassung der Forschung über den Mechanismus der Lichtabsorption von Benzolderivaten ab. Diesbezüglich vgl. die zitierte Literatur. [3]) Dies wäre deutlicher zu sehen, wenn in den Abb. 1 bis 16 als Ordinaten die Extinktionskoeffizienten und nicht ihre Logarithmen aufgetragen würden. Um Raum zu sparen, wurde aber die übliche Darstellungsweise benutzt. [4]) J. B. HENDRICKS, O. R. WOLF, G. E. HILBERT und U. LIDDEL, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 991. H. HOYER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 389. L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1938) 119.

dingen. Bei den 4-Oxyverbindungen besteht nur die Möglichkeit der chinoiden Umwandlung.

Die Höhe der neuen Bande variiert stark bei den einzelnen Verbindungen (Tabelle 1). Sie ist auch von dem Lösungsmittel abhängig[1]).

Es ist wahrscheinlich, daß die Ausbildung der Wasserstoffbrücke die Doppelbindung der Azomethingruppe lockert und die Anregungsenergie der π-Elektronen dieser Gruppe herabsetzt. Die Folge davon ist das getrennte Auftreten der diesem Absorptionsvorgange entsprechenden Bande. Bei den 4-Oxyverbindungen verändert die Ausbildung der chinoiden Struktur die Anordnung der π-Elektronen des Benzolkernes. Die abweichenden Anregungsenergien der π-Elektronen des Benzolkernes bzw. der $C=O$- und $C=N$-Doppelbindungen sind für die Zunahme der Teilbanden verantwortlich. Wegen der isolierenden Wirkung[2]) der Azomethingruppe beeinflußt die Substitution nur die Anregungsenergie der π-Elektronen des betreffenden Benzolkerns. Dies kann die Zunahme der Teilbanden bei XVI und XIX verursachen.

Im Sinne des Gesagten kann die Lichtabsorption bei den untersuchten Schiffschen Basen nicht als eine gemeinsame Anregung des gesamten π-Elektronensystems des Moleküls aufgefaßt werden. Die Benzolkerne und die Azomethingruppe wirken nämlich als getrennte Chromophore. Weiterhin ermöglichen auch die protomeren Umwandlungen (die Ausbildung der Wasserstoffbrücke und der chinoidalen Struktur) die lokalisierten Anregungen der π-Elektronen, d. h. sie eröffnen die Wege von neuen Absorptionsvorgängen, und so nimmt die Anzahl der Teilbanden zu. Wenn auch die Kurvenanalyse die Anzahl der Teilbanden nicht angeben kann, leistet sie doch gute Dienste bei der Aufklärung des Mechanismus der Lichtabsorption.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

[1]) Diese Frage wird in einem späteren Beitrage ausführlicher besprochen.
[2]) Vgl. E. Hertel und M. Schinzel, loc. cit.

Szeged (Ungarn), Institut für allgemeine und anorg. Chemie der Universität.

Zur Lichtabsorption von Kobaltthiosulfatlösungen.

Von

Á. v. Kiss und E. Major.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 7. 41.)

Es wurden die Extinktionskurven von verschieden konzentrierten $CoSO_4$- und CoS_2O_6-Lösungen, weiterhin solche von $CoSO_4$ in verschieden konzentrierten $Na_2S_2O_3$-, H_2SO_4- und $Na_2S_2O_6$-Lösungen bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 mμ aufgenommen. Die von der Konzentration unabhängige Extinktionskurve von $Co(ClO_4)_2$ diente als Bezugskurve.

Bei großem Überschuß der Kobalt- und Thiosulfationen bilden sich Mono- (CoS_2O_3) bzw. koordinativ gesättigte ($Co(S_2O_3)_3$) Komplexe. In konzentrierter Schwefelsäure sollte der Komplex die Zusammensetzung $Co(SO_4)_2$ haben. Wegen der schwachen Löslichkeit von $Na_2S_2O_6$ konnte die Bildung des Komplexes $Co(S_2O_6)_2$ nicht nachgewiesen werden.

Einleitung.

Um über die komplexbildende Fähigkeit der SO_4-, S_2O_3- und S_2O_6-Ionen Aufschluß zu erhalten, wurden die Extinktionskurven von verschieden konzentrierten $CoSO_4$- und CoS_2O_6-Lösungen, weiterhin die von $CoSO_4$ in verschieden konzentrierten Lösungen von H_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ und $Na_2S_2O_6$ bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 mμ genau ausgemessen. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den folgenden berichten.

Die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode betreffend verweisen wir auf eine frühere Arbeit[1]). Um Wiederholungen zu vermeiden, werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt.

$CoSO_4$ (reinst, nickelfrei von Merck) wurde ohne vorherige Reinigung benutzt bzw. es wurde durch Umkristallisation gereinigt. $Co(ClO_4)_2$ wurde wie früher beschrieben bereitet[2]). CoS_2O_6 und $Na_2S_2O_3$ wurden nach De Baat[3]) dargestellt. Die Rohprodukte wurden durch Umkristallisation gereinigt. Da die frisch bereitete konzentrierte $Na_2S_2O_3$-Lösung von gebildetem kolloidem Schwefel oft trüb ist, wurden im Dunkel aufbewahrte ältere Lösungen benutzt. Die Konzentrationen der benutzten Lösungen wurden analytisch

---

[1]) Á. v. Kiss und M. Gerendás, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117.
[2]) Á. v. Kiss und M. Gerendás, loc. cit. [3]) W. C. De Baat, Diss. Leiden 1923.

kontrolliert. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus Jenaer Glasgefäßen überdestilliertes Wasser benutzt. Da die Extinktion der CoS_2O_3-Lösungen wegen der CoS-Bildung mit der Zeit sich ändert, wurden während der Aufnahmen mehrere Male frische Lösungen bereitet und die zwei letzten Aufnahmen mit frischen Lösungen wiederholt. Verändern sich die Lösungen während der Arbeit, so können die mit verschieden alten Lösungen gemachten Aufnahmen nicht die gleiche Extinktion geben.

Die Extinktionskurven.

Der molare Extinktionskoeffizient (ε) bei einer Wellenlänge (λ) ist definiert durch das BEER-LAMBERTsche Gesetz:

$$\log J_0/J = \varepsilon c d. \tag{1}$$

Hier sind J_0 bzw. J die Intensitäten des geschwächten bzw. ungeschwächten Lichtes, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes in Grammol pro Liter Einheiten, d die Schichtdicke der Lösung in Zentimetern. Die Extinktion (E) der Lösung definiert die Gleichung:

$$E = \varepsilon c = (\log J_0/J)/d. \tag{2}$$

Die mit log ε und Wellenlänge (λ) in mμ definierten Extinktionskurven sind in den Abb. 1 bis 3 abgebildet. In der Tabelle 1 sind die

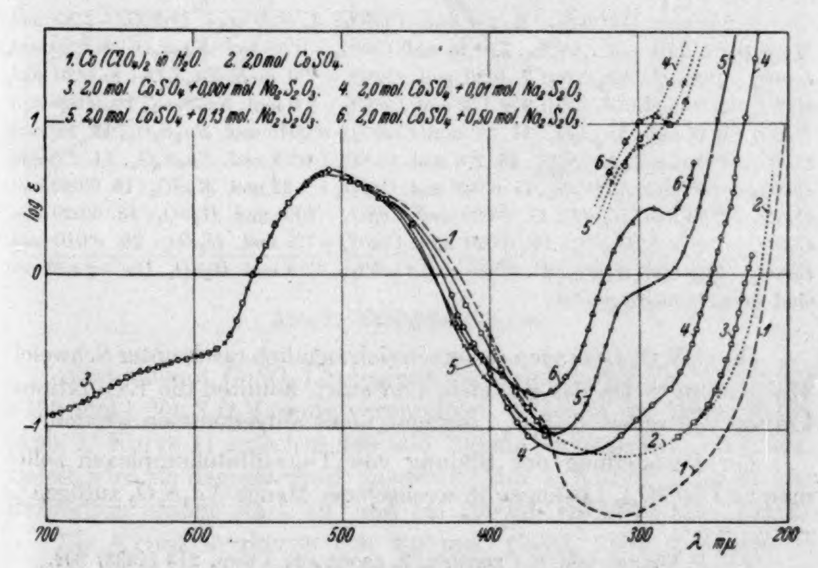


Abb. 1. Extinktionskurven.

Bandenmaxima in mμ und die log ε-Werte an der Stelle der Maxima zusammengestellt.

Die Extinktionskurve von $Co(ClO_4)_2$ wurde aus der erwähnten früheren Arbeit übernommen (Abb. 1, Kurve 1).

Tabelle 1.

1.	—	—	508 (0·698)	—
2.	—	—	508 (0·698)	—
3.	—	—	510 (0·644)	—
4.	—	—	508 (0·698)	—
5.	—	—	510 (0·772)	—
6.	—	—	510 (0·870)	—
7.	660 (0·873)	610 (0·951)	510 (1·030)	320 (1·766)
8.	660 (1·506)	—	—	320 (2·449)
9.	690 (2·500)	—	—	320 (2·807)
10.	670 (2·518)	610 (2·364)	—	320 (3·422)
11.	—	—	510 (0·698)	—
12.	—	—	510 (0·682)	—
13.	—	—	510 (0·682)	290 (0·957 − 1)
14.	—	—	510 (0·682)	290 (0·445)
15.	—	—	508 (0·698)	—
16.	—	—	508 (0·698)	—
17.	—	—	514 (0·800)	—
18.	—	—	510 (0·740)	—
19.	—	—	514 (0·800)	—
20.	—	—	526 (0·928)	—
21.	—	—	550 (1·002)	—

1. 2·0 mol. $Co(ClO_4)_2$; **2.** 2·0 mol. $CoSO_4$; **3.** 0·20 mol. CoS_2O_6 + 2·55 mol. $Na_2S_2O_6$; **4.** 2·61 mol. CoS_2O_6; **5.** 0·20 mol. $CoSO_4$ + 0·50 mol. $Na_2S_2O_3$; **6.** 0·20 mol. $CoSO_4$ + 1·0 mol. $Na_2S_2O_6$; **7.** 0·20 mol. $CoSO_4$ + 2·0 mol. $Na_2S_2O_3$; **8.** 0·20 mol. $CoSO_4$ + 2·50 mol. $Na_2S_2O_3$; **9.** 0·179 mol. $CoSO_4$ + 3·0 mol. $Na_2S_2O_3$; **10.** 0·020 mol. $CoSO_4$ + 3·44 mol. $Na_2S_2O_3$; **11.** 2·0 mol. $CoSO_4$ + 0·0010 mol. $Na_2S_2O_3$; **12.** 2·0 mol. $CoSO_4$ + 0·010 mol. $Na_2S_2O_3$; **13.** 2·0 mol. $CoSO_4$ + 0·13 mol. $Na_2S_2O_3$; **14.** 2·0 mol. $CoSO_4$ + 0·50 mol. $Na_2S_2O_3$; **15.** 0·040 mol. $CoSO_4$ + 1·22 mol. $MgSO_4$; **16.** 0·040 mol. $CoSO_4$ + 2·50 mol. H_2SO_4; **17.** 0·020 mol. $CoSO_4$ + 10·0 mol. H_2SO_4; **18.** 0·020 mol. $CoSO_4$ + 5·0 mol. H_2SO_4; **19.** 0·020 mol. $CoSO_4$ + 7·5 mol. H_2SO_4; **20.** 0·010 mol. $CoSO_4$ + 12·5 mol. H_2SO_4; **21.** 0·020 mol. $CoSO_4$ + 17·8 mol. H_2SO_4. Die log ε-Werte sind in Klammern gesetzt.

Die CoS_2O_3-Lösungen zersetzen sich ziemlich rasch unter Schwefelabscheidung[1]). Da das gebildete CoS stört, konnten die Extinktionskurven von reinen CoS_2O_3-Lösungen nicht aufgenommen werden.

Zur Feststellung der Bildung von Thiosulfatokomplexen sollte man zu $Co(ClO_4)_2$-Lösungen in wechselnder Menge $Na_2S_2O_3$ zufügen[2]).

---

[1]) O. V. Deines und E. Cristoph, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 209.

[2]) Á. v. Kiss, Acta chem. mineral. physic. Univ. Szeged **6** (1937) 101.

Da in Perchloratlösungen sich Störungen gezeigt haben, zu den definitiven Versuchen wurden $CoSO_4$-Lösungen benutzt, obschon das den Nachteil hat, daß eine eventuelle Komplexbildung mit den SO_4-Ionen stören kann.

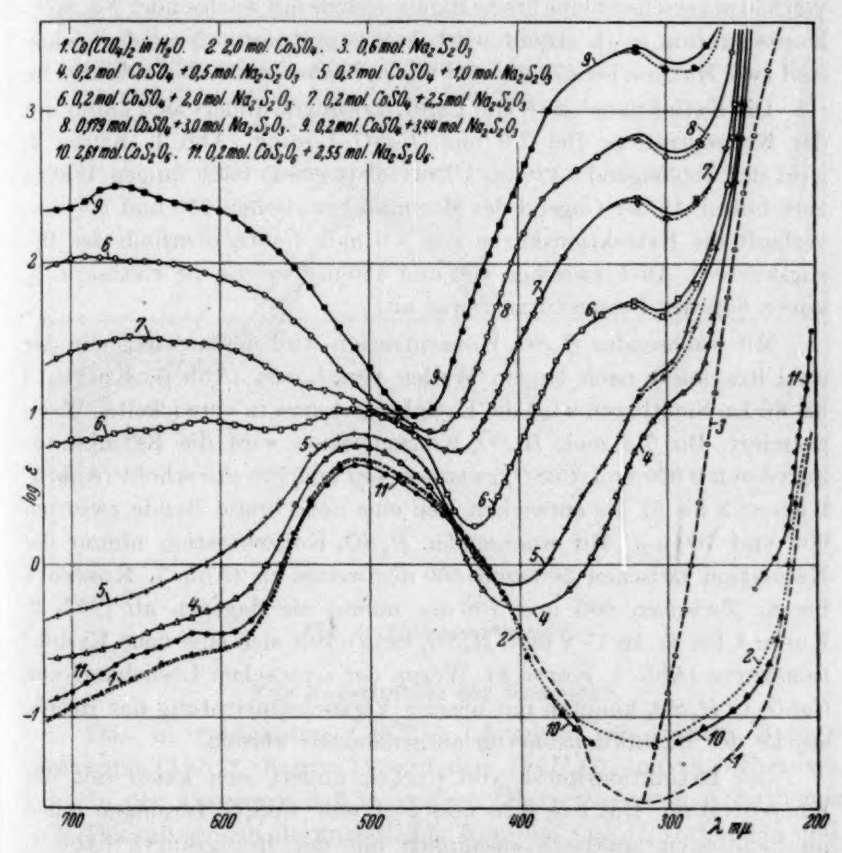


Abb. 2. Extinktionskurven.

Wird 2·0 mol. $CoSO_4$-Lösung mit wechselnden Mengen (0·0010 bis 0·130 mol.) $Na_2S_2O_3$-Lösung verunreinigt, so bleibt die Bezugskurve (Abb. 1, Kurve 1) zwischen 460 und 700 mμ unverändert. Im Ultraviolett wird sie dagegen stark geändert (Abb. 1, Kurven 3 bis 6). Die Extinktion nimmt stark zu, und bei 290 mμ erscheint eine Bande.

Die Extinktionskurve von 2·0 mol. $CoSO_4$ (Abb. 2, Kurve 2) ändert sich stark mit der $Na_2S_2O_3$-Konzentration (Abb. 2, Kurven 4

bis 9)[1]). Der aufsteigende Ast im Ultraviolett wird stark nach langen Wellen verschoben. Bei 290 mμ erscheint eine Bande, welche mit wachsender $Na_2S_2O_3$-Konzentration stark erhöht und nach langen Wellen (bis 320 mμ) verschoben wird. Im Sichtbaren in der Gegend von 650 mμ erscheint eine breite Bande, welche mit wachsender $Na_2S_2O_3$-Konzentration stark erhöht wird. In konzentrierter $Na_2S_2O_3$-Lösung sind zwei Maxima bei 670 und 610 mμ zu beobachten (Abb. 2, Kurve 9).

Die Extinktionskurve von $CoSO_4$-Lösungen ändert sich kaum mit der Konzentration. Bei 2·0 mol. $CoSO_4$-Lösung (Abb. 1, Kurve 2) wird der aufsteigende Ast im Ultraviolett etwas nach langen Wellen verschoben. In der Gegend des Minimums (zwischen 250 und 350 mμ) verläuft die Extinktionskurve von 2·0 mol. $CoSO_4$ oberhalb der Bezugskurve[2]). Auch zwischen 400 und 450 mμ weicht die Extinktionskurve von der Bezugskurve etwas ab.

Mit wachsender H_2SO_4-Konzentration wird der aufsteigende Ast im Ultraviolett nach langen Wellen verschoben (Abb. 3, Kurven 3 bis 8). Im Sichtbaren wird die Extinktionskurve in verwickelter Weise geändert. Bis 7·5 mol. H_2SO_4-Konzentration wird die Extinktionskurve von 0·020 mol. $CoSO_4$ zwischen 450 und 700 mμ erhöht (Abb. 3, Kurven 3 bis 5). Es entwickelt sich eine neue breite Bande zwischen 600 und 700 mμ. Mit wachsender H_2SO_4-Konzentration nimmt die Extinktion zwischen 500 und 600 mμ weiter zu (Abb. 3, Kurven 4 bis 8). Zwischen 600 und 700 mμ nimmt sie dagegen ab (Abb. 3, Kurve 4 bis 8). In 17·8 mol. H_2SO_4 entwickelt sich eine neue Extinktionskurve (Abb. 3, Kurve 8). Wegen der schwachen Löslichkeit von $CoSO_4$ in H_2SO_4 konnten mit unserer Versuchseinrichtung nur Bruchstücke der Extinktionskurven aufgenommen werden.

Die Extinktionskurve von CoS_2O_6 ändert sich kaum mit der Konzentration. Die von 0·20 und 2·61 mol. CoS_2O_6-Lösungen fallen im Sichtbaren praktisch zusammen mit der Bezugskurve (Abb. 2, Kurve 10). Der aufsteigende Ast im Ultraviolett wird etwas nach langen Wellen verschoben, und zwischen 240 und 360 mμ läuft die Extinktionskurve höher als die Bezugskurve.

---

[1]) M. Gerendás (Magyar Chem. Folyóirat 43 (1937) 17) hat zu seinen Messungen $CoCl_2$ benutzt. Wie die Kontrollmessungen gezeigt haben, stört die Bildung von gemischten Komplexen: $CoCl_x(S_2O_3)_y$. So wurden die Extinktionskurven neu ausgemessen. [2]) In dieser Gegend sind die Extinktionskurven wegen der eventuellen Verunreinigungen der benutzten Präparate schwer zu reproduzieren. Vgl. Á. v. Kiss und M. Gerendás, loc. cit.

Von 2·55 mol. $Na_2S_2O_6$ wird die Extinktionskurve des 0·20 mol. CoS_2O_6 zwischen 550 und 700 mμ etwas erhöht und zwischen 460 und 550 mμ etwas erniedrigt (Abb. 2, Kurve 11). Der aufsteigende Ast im Ultraviolett wird etwas nach langen Wellen verschoben.

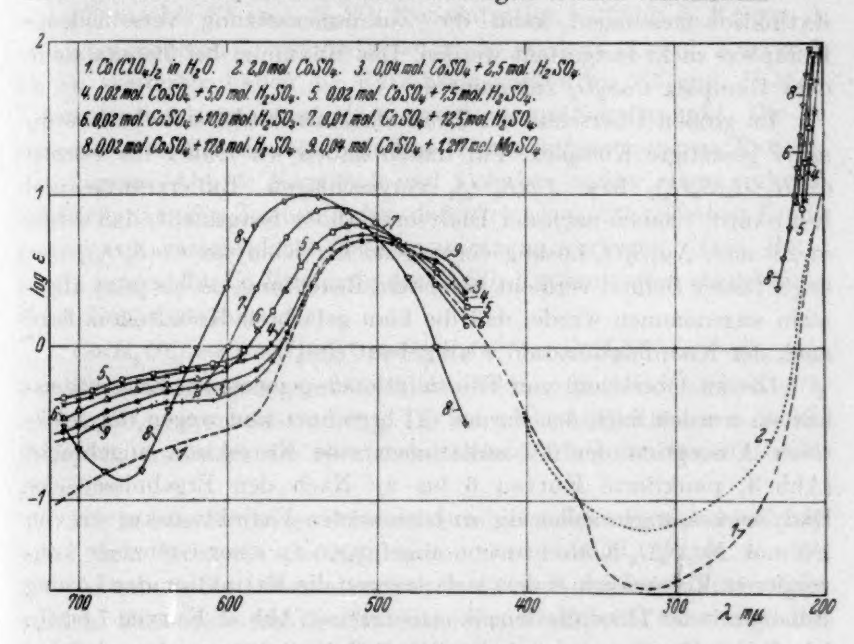


Abb. 3. Extinktionskurven.

Zur Konstitution der Komplexe.

Das in verdünnten $Co(ClO_4)_2$-Lösungen beobachtete Bezugsspektrum (Abb. 1, Kurve 1) wird dem $Co(H_2O)_6$-Ion zugeschrieben.

In der Annahme, daß in großem Überschusse von Kobaltionen alle Thiosulfationen als einheitlicher Komplex CoS_2O_3 vorhanden sind, wurden die Extinktionskurven der mit $Na_2S_2O_3$ versetzten 2·0 mol. $CoSO_4$-Lösungen nach der Formel[1])

$$E = \varepsilon\,(c - b) + b\,\varepsilon_x \tag{3}$$

berechnet. Hier bedeuten, wie früher ε und ε_x die molaren Extinktionskoeffizienten von $CoSO_4$ und CoS_2O_3, b und c die molaren Konzentrationen von $CoSO_4$ und $Na_2S_2O_3$. Die so berechneten Extinktionskurven sollen mit abnehmender Thiosulfat- bzw. mit zunehmender

[1]) Vgl. Á. v. Kiss, Acta chem. mineral. physic. Univ. Szeged 6 (1937) 101.

Kobaltionenkonzentration zu einer Grenzlage konvergieren. Wie ersichtlich (Abb. 1, punktierte Kurven 4 bis 6), ändern sich die berechneten Kurven mit der Konzentration der Thiosulfationen. Der Grund ist, daß nicht ein einheitlicher Komplex entsteht. Allein nach Extinktionsmessungen kann die Zusammensetzung verschiedener Komplexe nicht festgestellt werden. Das Maximum bei 290 mμ sollte dem Komplex CoS_2O_3 zukommen.

Im großen Überschuß der Thiosulfationen bildet sich der koordinativ gesättigte Komplex. Für diesen haben wir früher die Formel $Co(H_2O)_2(S_2O_3)_2$ bzw. $Co(S_2O_3)_2$ vorgeschlagen. BRINTZINGER und ECKHARDT[1]) haben nach der Dialysenmethode festgestellt, daß schon in 2·0 mol. $Na_2S_2O_3$-Lösung vorwiegend der Komplex $Co(S_2O_3)_3$ vorliegt. Dieser Befund verdient besondere Beachtung, da bis jetzt allgemein angenommen wurde, daß die blau gefärbten Kobaltokomplexe nach der Koordinationszahl 4 aufgebaut sind[2]).

Die im Überschuß von Thiosulfationen gemessenen Extinktionskurven wurden nach der Formel (1) berechnet und wegen der selektiven Absorption der Thiosulfationen eine Korrektion angebracht (Abb. 3, punktierte Kurven 6 bis 9). Nach den Ergebnissen der Dialysenmessungen sollen die so berechneten Extinktionskurven von 2·0 mol. $Na_2S_2O_3$-Konzentration angefangen zu einer Grenzlage konvergieren. Tatsächlich ändert sich dagegen die Extinktion der Lösung ständig mit der Thiosulfationenkonzentration (Abb. 2, Kurven 7 bis 9). Die Diskrepanz kann unter der Annahme behoben werden, daß bei kleinen Konzentrationen die Thiosulfationen heteropolar gebunden werden und erst bei größeren Thiosulfationenkonzentrationen eine koordinative Bindung stattfindet. Die Dialysenmethode spricht schon auf die erste Stufe der Komplexbildungen an, die Extinktionsmessungen registrieren dagegen nur die zweite Stufe der Bindung.

Die bei 3·44 mol. $Na_2S_2O_3$-Konzentration erhaltene Extinktionskurve (Abb. 2, Kurve 9) entspricht mit großer Annäherung der Grenzkurve des Komplexes $Co(S_2O_3)_3$. Da die Struktur der Extinktionskurven (Abb. 2, Kurven 6 bis 9) sich mit der Konzentration kaum ändert, entsteht wahrscheinlich nur der koordinativ gesättigte Komplex.

---

[1]) H. BRINTZINGER und W. ECKHARDT, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936) 107.

[2]) Vgl. GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1932, S. 499; System Nr. 58. H. DIRKING, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 321.

Da bei Konzentrationen der Thiosulfationen, die kleiner sind als die der Chlorionen[1]), sich Abweichungen von dem Bezugsspektrum zeigen, so ist der Thiosulfatokomplex stabiler als der Chlorokomplex $CoCl_4$.

In schwefelsaurer Lösung nimmt die Extinktion zwischen 600 und 700 mμ bis 7·5 mol. H_2SO_4-Konzentration zu (Abb. 3, Kurven 3 bis 5), bei größeren Konzentrationen wieder stark ab (Abb. 3, Kurven 6 bis 8). Weiterhin haben die Extinktionskurven bis 7·5 mol. H_2SO_4-Konzentration angenähert einen gemeinsamen Schnittpunkt. Die in konzentrierter Schwefelsäure und in Wasser aufgenommenen Extinktionskurven (Abb. 3, Kurven 2 und 8) haben wieder einen anderen Schnittpunkt. Ein Zeichen dafür, daß Gleichgewichte zwischen Komplexen von verschiedener Zusammensetzung vorliegen. Nach Röhmer[2]) verursacht die Erhöhung der H_2SO_4-Konzentration eine stufenweise Dehydratation:

$$Co(H_2O)_6^{2+} \rightarrow Co(H_2O)_4^{2+} \rightarrow Co(H_2O)_2^{2+} \rightarrow CoH_2O^{2+} \rightarrow Co^{2+}.$$

Zu diesen Vorgängen gesellt sich die Bildung der Komplexe $CoSO_4$ und $Co(SO_4)_2$, eventuell $Co(SO_4)_3$. Die schwache Löslichkeit von $CoSO_4$ in H_2SO_4 erschwert die spektroskopische Verfolgung dieser Gleichgewichte.

Die in konzentrierter Schwefelsäure gemessene Extinktionskurve sollte dem Komplex $Co(SO_4)_3$ zukommen (Abb. 3, Kurve 8). Bis 200 mμ konnte die Dissoziationsbande dieses Komplexes nicht erfaßt werden. Dies sollte auf die Stabilität des Komplexes hinweisen. Bei den bis jetzt untersuchten Kobaltokomplexen hat die Extinktionskurve zwischen 200 und 300 mμ eine Bande[3]).

Nach Brintzinger und Osswald[4]) liegt schon in 2·0 mol. $(H_4N)_2SO_4$-Lösung das Kobaltoion vorwiegend als $Co_2(SO_4)_2$ vor. Dabei diente Cellophan 300 als Dialysenmembran. Beim mit Cellafiltern ausgeführten Versuchen[5]) hat der Komplex die Zusammensetzung $Co(SO_4)_2$. Die Grenzkurve dieses Komplexes konnte nicht erfaßt werden, wahrscheinlich, weil keine koordinative Bindung vorliegt[6]).

In konzentrierten CoS_2O_6-Lösungen bzw. beim Überschuß von S_2O_6-Ionen werden die Komplexe CoS_2O_6 bzw. $Co(S_2O_6)_2$ vorliegen. Die Grenzkurven dieser Verbindungen konnten aber nicht erfaßt werden.

---

[1]) Á. v. Kiss und Gerendás, loc. cit. [2]) R. Röhmer, C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 1573. [3]) Á. v. Kiss und M. Gerendás, loc. cit. Á. v. Kiss und P. Csokán, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 239. [4]) H. Brintzinger und H. Osswald, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934) 21. [5]) Á. v. Kiss und V. Ács, Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941) 205. [6]) Á. v. Kiss, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936) 141.

Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Über den Mechanismus der Lichtabsorption können wir einstweilen wenig Bestimmtes aussagen. Wegen der Schwingungsstruktur der breiten Bande im Sichtbaren ist es wahrscheinlich, daß sie der Anregung der koordinativen Bindungselektronen entsprechen wird. Will man diese Bande den Anregungen der $3d$-Elektronen des Kobaltoions zuschreiben, so bietet die Erklärung der Strukturunterschiede der Extinktionskurven von $CoCl_4$, $Co(SCN)_4$ und $Co(S_2O_3)_2$ Schwierigkeiten. Sie sollten nämlich durch die durch die verschiedenen Liganden hervorgerufene Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit bzw. der Aufspaltung der Terme bedingt sein, was kaum wahrscheinlich ist. Die Schärfe der Schwingungsstruktur nimmt in der Reihe $CoCl_4$, $Co(SCN)_4$, $Co(S_2O_3)_2$ ab[1]; d. h. beim Eintritt von zusammengesetzten Liganden verwischt die Zunahme der Schwingungsmöglichkeiten die Schwingungsstruktur.

Die Bande in der Gegend von 290 mμ sollte der Lösung der koordinativen Bindung entsprechen.

Bei den komplexen Kobaltiionen $Co(NH_3)_5S_2O_3$ und $Co(CN)_5S_2O_3$ besetzt das Thiosulfation eine Koordinationsstelle[2]). Ein gleiches Verhalten ist auch bei den Kobaltokomplexen zu erwarten. Da der Komplex $Co(S_2O_3)_2$ stabiler ist als die Komplexe $Co(SO_4)_2$ und $Co(S_2O_6)_2$, so werden bei den erstgenannten wahrscheinlich die Schwefelatome die koordinative Bindung vermitteln.

Den Anregungen der $3d$-Elektronen der Kobaltoionen werden eigene Banden zukommen. In welchem Maße diese am Aufbau der gemessenen Extinktionskurven beteiligt sind, können wir einstweilen nicht angeben. Nur so viel ist wahrscheinlich, daß der aufsteigende Ast bei 200 mμ die Ionisationsbande des Kobaltoions bedeutet[3]).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Auch an dieser Stelle möchten wir dem ROCKEFELLER-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

---

[1]) Á. v. KISS und M. GERENDÁS, loc. cit. Á. v. KISS und P. CSOKÁN, loc. cit. [2]) P. RAY, J. Indian chem. Soc. 4 (1927) 64, 325. [3]) Vgl. Á. v. KISS und M. GERENDÁS, loc. cit.

Szeged, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Mai 1941.

Bücherschau.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68: Platin *A*. Lieferung 4. 8. Aufl. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G.m.b.H. 1940. 100 S. Geh. 17.— RM.

Die Lieferung behandelt die Analyse von *Pt*-Metallen, bekanntlich eines der schwierigsten Kapitel der analytischen Chemie. In gründlichster und übersichtlicher Weise sind zunächst die qualitativen Nachweisreaktionen mit Tabellen über die Empfindlichkeit gebracht, von denen besonders die modernen mit organischen Fällungsmitteln hervorzuheben sind. Dann kommen die Bestimmungsmethoden für die quantitative Analyse und die verwirrende Fülle der Trennungsmethoden der *Pt*-Metalle voneinander. Den Schluß macht eine dankenswerte Zusammenstellung von Rezepten für die Prüfung der handelsüblichen Metalle auf Reinheit und Analysenmethoden von Erzen, Rückständen usw. In dieser Vollkommenheit dürfte dieses schwierige Thema bisher noch nicht behandelt sein. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H.

System Nr. 11: Tellur. 1940. 363 S. 4 Abbildungen im Text. Geh. 32.— RM.
System Nr. 12: Polonium. 1941. 187 S. 8 Abbildungen im Text. Geh. 32.— RM.
System Nr. 35: Aluminium Teil A. Lief. 7. 1941. 123 S. 52 Abbildungen im Text. Geh. 22.— RM.
System Nr. 38: Thallium. Lief. 3. 1940. 187 S. 12 Abbildungen im Text. Geh. 34.— RM.
System Nr. 43: Hafnium. 1941. 62 S. Geh. 13.— RM.
System Nr. 65: Palladium. Lief. 1. 1941. 114 S. 15 Abbildungen im Text. Geh. 18.— RM.
System Nr. 69/70: Masurium/Rhenium. 1941. 154 S. 12 Abbildungen im Text. Geh. 30.— RM.

In einer angesichts der Zeitumstände erstaunlich erscheinenden Fülle sind wieder eine Reihe von Gmelinbänden erschienen, denen man die doch unzweifelhaft schwierigen Verhältnisse ihrer Fertigstellung nicht anmerkt. Die Redaktion darf des Dankes jeden Chemikers dafür gewiß sein.

Der Tellurband behandelt im ersten Viertel die Geschichte, Lagerstättenkunde und Mineralien, um dann das Element, sowie die Sauerstoff-, Halogen-, Schwefel- und Selenverbindungen zu besprechen. Zum erstenmal in den Gmelinbänden sind den neueren Kenntnissen entsprechend auch die Kernumwandlungen ausgiebig beschrieben.

Beim Radiotellur oder Polonium folgt nach einer ausführlichen historischen Einleitung die Darstellung der Abscheidungsmethoden, die physikalischen Eigenschaften, vornehmlich natürlich die radioaktiven, und die chemischen, speziell die elektrochemischen. Die letzten 50 S. sind den sechs radioaktiven Isotopen des Polonium gewidmet. Die *Al*-Lieferung umfaßt die Legierungen des *Al* mit *Fe* und Zusatzelementen, also besonders die technisch so wichtigen mit *Ni* (Magnete) und *Cr* (glühfeste Legierungen). Bei den komplizierten, meist noch nicht voll geklärten

Verhältnissen ist diese bequeme Zusammenstellung sehr zu begrüßen und es ist erstaunlich, welche Materialmengen in die häufig offenbar neu zusammengestellten Diagramme eingearbeitet ist.

Die vorliegende *Tl*-Lieferung schließt die Behandlung dieses Elementes ab. Es werden von einfachen Verbindungen die mit *S*, *Se*, *Te*, *B*, *C*, *Si*, *P*, *As*, *Sb* und *Bi* behandelt und daran die Legierungen und Salzschmelzen in Diagrammen für *Na*, *K* usw. geschlossen. Es zeigt sich dabei wieder, welche Fülle von Material vorliegt und welch unschätzbaren Dienst der „Gmelin" dadurch leistet, daß er sie ans Licht bringt. Den Schluß machen die radioaktiven Isotopen des *Tl*.

Die Palladiumlieferung beginnt in diesem Hefte mit der Beschreibung des Metalles selbst, und zwar fast nur der physikalischen Eigenschaften.

Von besonderem Reiz sind die drei Bände über die drei „jüngsten" Elemente Hafnium, Masurium und Rhenium, die man der Quantentheorie und der Röntgenspektroskopie verdankt. Da man die Entdeckung selbst miterlebt hat, ist die abgeklärte und wohl abschließende historische Darstellung von großem Interesse. Sehr bemerkenswert ist es, daß es der Redaktion gelungen ist, beim Rhenium hier wohl zum erstenmal veröffentliche Mitteilungen aus der Industrie über die praktischen Herstellungsverfahren zu erhalten. Man muß erstaunt sein über die Fülle von Kenntnissen, die man in den wenigen Jahren schon beim *Hf* und *Re* gesammelt hat.

v. Wartenberg.

E. Siebel, Handbuch der Werkstoffprüfung. II. Band: „Die Prüfung der metallischen Werkstoffe". Berlin: Julius Springer 1939. XVI, 744 S. mit 880 Textabbildungen. 66.— RM., geb. 69.— RM.

E. Siebel hat es mit dem „Handbuch der Werkstoffprüfung" unternommen, eine umfassende Darstellung des Werkstoffprüfwesens zu geben. Als der in allem anzuerkennende Zweck dieses Beginnens wird die Darstellung der vielen zu einem gewissen Abschluß gelangten Teilgebiete der Materialprüfung und eine als Grundlage für weitere Ausbildung geeignete Schilderung des augenblicklichen Standes der teilweise in stürmischer Weiterentwicklung begriffenen Gebiete genannt. Vor allem aber soll eine Quelle geschaffen werden, wo sich der Werkstoffprüfer über sein Sondergebiet hinaus rasch und gründlich über alle Fragen des Prüfwesens unterrichten kann. Ermöglicht wurde die Verwirklichung des Planes dadurch, daß es gelang, aus den Kreisen der Materialprüfungsanstalten, der Hochschulen, der Kaiser-Wilhelm-Institute und der Industrie jeweils maßgebliche Verfasser für die einzelnen Abschnitte zu gewinnen.

In dem zuerst erschienenen zweiten Band wird die Prüfung der metallischen Werkstoffe behandelt. (Die Beschreibungen der Prüfmaschinen und Meßeinrichtungen und -verfahren sind im ersten Band vereinigt.) Die einzelnen Abschnitte (mit den zugehörigen Verfassern) sind die folgenden: Physikalische Grundlagen des metallischen Zustandes (U. Dehlinger); Festigkeitsprüfung bei ruhender Beanspruchung (F. Körber und H. Krisch); Festigkeitsprüfung bei schlagartiger Beanspruchung (R. Mailänder); Festigkeitsprüfung bei schwingender Beanspruchung (A. Thum); Festigkeit bei hohen und tiefen Temperaturen (A. Pomp und K. Bungardt); Härteprüfung (W. Hengemühle); Technologische Prüfungen (E. Damerow und W. Steurer); Prüfungen verschiedener Art, wie Verschleißprüfung (E. Siebel); Prüfungen von Lagerwerkstoffen (R. Hinzmann); Prüfung

der Zerspanbarkeit (F. Schwerd); Erosion und Kavitationserosion (P. de Haller); Korrosionsprüfung (A. Fry); Physikalische Prüfungen (F. Wever); Metallographische Prüfung (J. Schramm); Chemische Analyse (R. Fricke); Spektralanalyse (W. Seith) und Festigkeitstheoretische Untersuchungen (W. Kuntze).

Es kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß hier das auf lange hinaus maßgebliche Standardwerk der Werkstoffprüfung entsteht. Nicht nur die täglich wachsende Gemeinde der Werkstoffleute, sondern auch die vielen Techniker und Naturwissenschafter, die sich nur fallweise mit Werkstoffprüfung zu befassen haben, werden Herausgeber, Verfassern und Verlag Dank zollen für die Bereitstellung dieses zuverlässigen Führers. *E. Schmid.*

F. Hecht und J. Donau, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. (Reine und angewandte Mikrochemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von F. Hecht, Bd. 1.) Wien: Julius Springer 1940. Mit 102 Abb. im Text. XVII, 350 S. Geh. 27.— RM., geb. 28.50 RM.

Mit diesem Werke wird der — wie schon hier bemerkt werden soll — völlig geglückte Versuch gemacht, dem Leser eine Übersicht über den Stand der Mikrogravimetrie zu bieten. Eine Einschränkung hinsichtlich des Bereichs der berücksichtigten Arbeitsmethoden ist nur insoweit zu machen, daß die „Milligramm"- und „Zentigrammverfahren" mit Mengen von 10 bis 50 g bis maximal 10 mg bzw. 10 bis 50 mg in den Vordergrund gestellt sind. Die Bestimmungsmethoden, bei denen die elektromagnetische Waage benötigt wird, sind nicht mit aufgenommen worden. — Es sind vorwiegend solche Methoden behandelt worden, die in den Händen erfahrener Mikroanalytiker zu sicheren Ergebnissen führen. Die Mehrzahl der aufgenommenen Bestimmungsmethoden sind übrigens von den Verf. selbst überprüft worden.

Der Inhalt ist folgendermaßen gegliedert: Einleitung (3 S.), Apparate und Arbeitstechnik mit den Kapiteln I. Waagen und Wägetechnik (23 S.), II. Wägungsformen (30 S.), III. Vorbereitungen zur Analyse (10 S.), IV. Reagenzien (21 S.), V. Geräte und Teiloperationen der Analyse (83 S.); Analysenmethoden I. Einzelbestimmungen (129 S.), II. Trennungen von Kationen mit einem Anhang Bestimmung und Trennung der Halogene (18 S.), III. Spezialmethoden (8 S.), IV. Analyse zusammengesetzter Substanzen (30 S.), V. Bestimmung von Nebenbestandteilen in zusammengesetzten Substanzen (4 S.). — Auf Donau entfällt die Bearbeitung von Abschnitt I (S. 1 bis 26), das Kapitel Methodik nach Donau (S. 114 bis 129), teilweise das Kapitel Elektrolyse (S. 137 bis 140) und von den Analysenmethoden die Abschnitte I, 7 (S. 226 bis 275) Bestimmungsmethoden nach Donau sowie die Abschnitte III (S. 293 bis 303) und IV, 1 (S. 303 bis 313); der übrige weitaus größere Teil ist von Hecht bearbeitet worden. Auf die Möglichkeit der Ausführung colorimetrischer Bestimmungen ist an den betreffenden Stellen hingewiesen; es wird jedoch nicht näher darauf eingegangen. Schon diese Gliederung läßt erkennen, daß den Erfordernissen des Analytikers in weitgehendem Maße Rechnung getragen ist. Über die Ausführung der einzelnen Bestimmungen findet man genaue Angaben, die klar erkennen lassen, daß den Verf. weitreichende und gründliche eigene Erfahrungen zur Verfügung stehen. Eine nähere Prüfung des Inhalts ergibt, daß ein Werk vorliegt, das die Ansprüche erfüllt, die von einem Meisterwerk erwartet werden dürfen. — Die Literatur ist weitgehend berücksichtigt;

so findet man in dem Kapitel über Geräte und Teiloperationen der Analyse eine ganz ausgezeichnete Darstellung der verschiedenen Hilfsmittel und Arbeitsmethoden, über deren Bewährung keine Zweifel bestehen.

Das Buch stellt ohne Zweifel eine vorzügliche Anleitung für den bereits im Berufsleben stehenden Chemiker dar. Aber darüber hinaus darf erwartet werden, daß von ihm ein nachhaltiger Einfluß auf die Gestaltung der künftigen Hochschulausbildung der Chemiker ausgehen wird; denn die Anforderungen, die nach ein bis zwei Jahrzehnten an die in Betrieben und erst recht in der Wissenschaft tätigen Analytiker gestellt werden, liegen zweifellos in der Richtung, daß mit kleineren und kleinsten Stoffmengen mit der gleichen, wenn nicht größeren Sicherheit muß umgegangen werden können, wie heute mit den in der Makroanalyse üblichen Mengen.

Die Verf. sind zur Vollbringung ihrer großen und wohlgelungenen Arbeit zu beglückwünschen; sie können sich den Vorbereitungen für eine wahrscheinlich schon nach wenigen Jahren notwendig werdende neue Bearbeitung in dem Bewußtsein zuwenden, daß es ihnen gelungen ist, die ostmärkische Tradition für eine neue Generation zu wahren. Durch die Verbindung eines Angehörigen der älteren Generation, der die ganze frühere Entwicklung mitschaffend durchlebt hat, mit einem jüngeren Vertreter der mikrochemischen Arbeitsrichtung ist eine feste Brücke zwischen Vergangenheit und Zukunft geschaffen worden, die sich sicherlich sehr tragkräftig erweisen wird. *W. Böttger.*

K. Lothar Wolf, Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Teil 1: Das Atom. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1941. VIII, 213 Seiten mit 98 Abb. Kart. 10.80 RM.

Die unmittelbar einleuchtende Wortverbindung Theoretische Chemie war aus dem Schrifttum fast verschwunden. Die einschlägigen Darstellungen, ob als physikalische Chemie, ob als chemische Physik gekennzeichnet, zeigten im letzten zugleich den Charakter des Verzichts wie den der Unverbindlichkeit. Der von K. L. Wolf vorgelegte erste Teil seiner Theoretischen Chemie vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre ist verbindlich, mehr, er ist verpflichtend. Er weist im 26 Seiten umfassenden Stück I: Grundlagen, mit seit langem nicht mehr vernommener Entschiedenheit den Standort des Verfassers nach, der sich zur größten deutschen, in Paracelsus, Kepler, Leibniz, Goethe gipfelnden, im Fachbereich etwa von Berzelius und zuletzt von Alfred Werner noch vertretenen Tradition einer gestalthaften Naturanschauung bekennt, anders als Nernst, der sein gleichnamiges berühmtes und ehemals ungemein fruchtbares Buch vom Standpunkt der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik her verstanden wissen wollte.

Man hat also von vornherein Wolfs Arbeit nicht nur mit den Maßstäben des positivistischen Wissenschaftsideals zu messen, so sehr es jedem von dort wie von überall her zu stellenden Anspruch in Sauberkeit und Konsequenz der Darstellung Genüge leistet. Wenn sich das Buch an der Oberfläche und im einzelnen nicht immer vom Gewohnten unterscheidet, so deshalb, weil es (S. V), „soll nicht die Kontinuität zerrissen werden, aus der Vergangenheit vieles übernehmen (muß), was sich, hat man erst einmal mit der der Thermodynamik im Grunde fremden Atomtheorie Ernst gemacht, noch wandeln wird".

Auf Stück I, Grundlagen, folgt II, Das elementare Atom. Der bald zu erwartende zweite Teil wird das freie und das reagierende Molekül, der dritte die zwischenmolekularen Kräfte, die Moleküle in Flüssigkeiten und Grenzflächen sowie ein Schlußstück enthalten. Vergleicht man diese Gliederung mit den bisher gewählten Einteilungen, so wird allgemein und unmittelbar deutlich, daß hier eine theoretische Chemie für Chemiker geplant ist, die sich an der legitimen Problematik der Chemie orientiert, was im besonderen schon aus dem vorliegenden Text einzusehen ist.

Er beginnt in Stück II mit einer vorbereitenden Diskussion des periodischen Systems, die nicht ex post von späten Zuständen der Anschauung ausgeht, sondern mit den Leitgedanken der familientypischen und allgemeinen Eigenschaften das Historische, mit dem in Goethes engstem Wirkungskreis lebenden Doebereiner urbildlich beginnende Werden dieser hohen geistigen Leistung der Chemiker ständig bewußt erhält. Hieran schließt sich die Behandlung der Atomgrößen; die Loschmidtsche Zahl wird einmal aus der Vermessung von Kristallen mit Röntgenstrahlen, einmal aus der elektrischen Elementarladung abgeleitet. Man erkennt, daß die Darstellung nicht wahllos historisch, sondern stets dem Standpunkt verpflichtet ist. Auf S. 52, bei Besprechung des Elektrons, angesichts der Frage, wieweit es noch sinnvoll sei, von dessen Größe zu sprechen, wird auf den vom Verfasser selbst der Vergessenheit entrissenen deutschen Atomismus des Daniel Sennert verwiesen, nach dem gestalthafte Größe nicht jeder beliebigen materiellen Zerteilung zugestanden werden kann. Es ist hier nicht möglich, auf die entscheidende Bedeutung dieser Betrachtungsweise einzugehen, von der der Antagonismus Welle-Korpuskel seiner scheinbaren Paradoxie ganz entkleidet wird. Wenn bei der Behandlung der positiven Ladungsträger dann der Massenspektrograph im Vordergrund steht, so ist das nach dem Vorhergegangenen einleuchtend. In einem der Frage nach der prima materia gewidmeten Abschnitt werden auf wenigen Seiten die Proutsche Hypothese, der Massedefekt und die Beständigkeit der elementaren Stoffe so behandelt, daß ganz deutlich wird, wie und warum jenseits der atomaren Bereiche nicht eine Kern-Physik oder eine Kern-Chemie, sondern, S. 90, „gedanklich ein Bereich (beginnt), der bestimmt erscheint, Gegenstand einer neuen naturwissenschaftlichen Disziplin zu werden".

Im Abschnitt Gestalt, S. 91 bis 173, führt der Verfasser, aus eigener Kenntnis der spektrographischen Methode, zum Ausgang zurückkehrend, die urbildliche Betrachtungsweise in aller erwünschten Breite und mit sonst nicht zu findender Vollständigkeit am Bau des elementaren Atoms durch. Wenn dabei sachlich nichts neu ist, wird um so mehr die Darstellung entscheidend sein müssen. Referent möchte glauben, daß sie dem Chemiker gibt, was er verlangen kann, den vollkommenen Einblick in ein nicht eigentlich gedanklich schwieriges, wohl aber zur Zeit noch verwickeltes und deshalb schwer übersehbares Gebiet, der sonst nur durch das Studium andere Ziele setzender physikalischer Fachliteratur erlangt werden kann.

Begabte und strebsame Chemiestudierende stehen, aller Mühe und allem Zwang zum Trotz, bei im übrigen völliger Einsicht in die innewohnende Notwendigkeit, der „physikalischen" Chemie allzuoft und allzu instinktsicher in innerster Hilflosigkeit gegenüber, als daß man leichtherzig vor dieser ungern zugegebenen aber schwer zu verschleiernden Lage der Dinge als einer unabänderlichen kapitulieren dürfte. Das Buch von Wolf ist, wenn die noch ausstehenden Teile der Erwartung

entsprechen, geeignet, hier Wandel zu schaffen: Hier wird theoretische Chemie um der Lehre vom Stoff selbst willen eindringlich und überzeugend vorgetragen.

Wolf hat, offensichtlich im Bestreben, seinen Text lesbar und anregend zu halten, in einen umfangreichen Anmerkungsteil viel historisch ergänzendes und alles unausweichlich polemische verwiesen. Referent möchte glauben, daß bei einer Neuauflage dieses anderweit bewährte Verfahren noch weiter ausgebaut werden sollte. Es ist unendlich viel besser, als kleingedruckte Absätze und Fußnoten, die — anfangs nach bedenklichem Rat überschlagen — nur zum schlechten Lesen erziehen. Schlechte Leser dürften sich mit Wolfs von vorbildlichem Verantwortungsbewußtsein vor der deutschen Sprache zeugendem Buch nicht befreunden. Es muß von der ersten bis zur letzten Seite oder gar nicht gelesen werden.

Die Ausstattung, auch mit Figuren und Abbildungen, ist ebenso wie der Preis in jeder Weise angemessen. *C. Weygand.*

Cl. Schäfer, Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. 4. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1941. 142 S. mit 33 Abb. Geb. 6.— RM.

Das Buch behandelt auf 50 Seiten Elektrostatik und Magnetostatik, auf weiteren 50 Seiten das Magnetfeld des elektrischen Stromes und die Induktion und schließlich auf 39 Seiten die elektrischen Wellen. Es bietet eine recht gute und verhältnismäßig leicht verständliche Einführung in die Hauptgebiete der Maxwellschen Theorie und umfaßt etwa den Stoff, der in einem entsprechenden Kolleg der theoretischen Physik üblicherweise vorgetragen wird. Gegenüber den früheren Auflagen ist es nicht wesentlich verändert. *M. Czerny.*

G. Mie, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Eine Experimentalphysik des Weltäthers für Physiker, Chemiker, Elektrotechniker. 2., vollständig umgearbeitete Auflage. Stuttgart: Ferd. Enke 1941. 638 S. mit 318 Abb. Geh. 46.— RM., geb. 49.— RM.

Die erste Auflage dieses Buches erschien 1910, die jetzt vorliegende zweite stellt nach Umfang und Preis ein „großes" Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus dar. Es will der experimentellen und theoretischen Seite in gleicher Weise gerecht werden. Das Buch ist breiter angelegt, als man es sonst bei ähnlichen Büchern findet. So sind Kapitel über das unendlich Kleine in der Physik, über das Rechnen mit Vektoren und über die beiden ersten Hauptsätze der Thermodynamik vorangestellt. Am Schluß findet man je einen Abschnitt über das Relativitätsprinzip und die Quantenphysik. Überall ist die Verbindung des Stoffes mit anderen Gebieten der Physik berücksichtigt. Es versteht sich von selbst, daß das Buch aus der Feder eines so anerkannten Fachmannes einen zuverlässigen Führer durch das große Gebiet darstellt.

Das Buch ist recht gut ausgestattet, zum Teil mit fast verschwenderisch großen Abbildungen. *M. Czerny.*

Autorenregister von Band 189.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.